

Laser-stimulierte Nanomaterialsynthese an metallischen Grenzflächen

Kumulative Dissertation

Zur Erlangung des Grades eines

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg

Vorgelegt von

Michael Dasbach

aus Mainz

Marburg, 2021

Die vorliegende Dissertation wurde von Februar 2018 bis Mai 2021 am Fachbereich Chemie, Physikalische Chemie unter Leitung von Prof. Dr. Norbert Hampp angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
(Hochschulkennziffer 1180) als Dissertation angenommen am _____.

Erstgutachter: Prof. Dr. Norbert Hampp
Zweitgutachter: Prof. Dr. Andreas Seubert

Tag der Disputation: _____

"Die Nanotechnologie wird unser Leben in nicht geringerem Maße revolutionieren, als es die Mikroelektronik im letzten halben Jahrhundert getan hat. Nur die, die sich jetzt engagieren, werden diejenigen sein, die die zukünftige Entwicklung bestimmen. Lasst uns die Chance ergreifen."

Heinrich Rohrer

1 Publikationsliste

Bei der vorliegenden Dissertation handelt es sich um eine Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse. Folgend werden die vorab veröffentlichten Resultate aufgelistet.

Formation of Highly Ordered Platinum Nanowire Arrays on Silicon via Laser-Induced Self-Organization.

M. Dasbach, H. Reinhardt, N. Hampp

Nanomaterials, **9** (2019) 1031.

DOI: 10.3390/nano9071031

Impact Factor: 4,3

Assembling Carbon Nanotube Architectures.

M. Dasbach, M. Pyschik, V. Lehmann, K. Parey, D. Rhinow, H. Reinhardt, N. Hampp

ACS Nano, **14** (2020) 8181-8190.

DOI: 10.1021/acsnano.0c01606

Impact Factor: 14,6

Enhanced light absorption and through-thickness heat conduction of vertically aligned transferable carbon nanotube/silicone rubber composite films.

M. Dasbach, N. Hampp

Materials Chemistry and Physics, **267** (2021) 124690

DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.124690

Impact Factor: 3,4

Folgende Manuskripte enthalten vorab veröffentlichte Resultate, die nicht für die kumulative Ergebnisdarstellung berücksichtigt wurden:

Improved Mechanical Properties of NbC-M2 High Speed Steel-Based Cemented Carbide by Addition of Multi-Walled Carbon Nanotubes.

R. Esmailzadeh, C. Zamani, H. Reinhardt, M. Dasbach, N. Hampp, A. Hadian, A. M. Hadian

International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, **93** (2020) 105346.

DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2020.105346

Impact Factor: 3,4

Conformable Metal Oxide Platelets – A Smart Surface Armor for Green Tribology.

H. Reinhardt, P. Chizhik, D. Dietzel, H.-C. Kim, M. Dasbach, A. Schirmeisen, N. Hampp

Tribology International, -eingereicht-

Impact Factor: 4,3

Vorträge

Laser generated Nanoparticles as Catalysts for Carbon Nanotubes

M. Dasbach

3rd Chinese-German Symposium on Nanobiomaterials, Ningbo, China (2019)

2 Kurzzusammenfassung

Das Leitmotiv der vorliegenden Dissertation ist, das Wissensspektrum im Bereich der laser-stimulierten Nanomaterialsynthese an metallischen Grenzflächen zu erweitern. Für die Bearbeitung dieses Leitmotivs wird die Arbeit in zwei Unterthemen untergliedert, die direkte Synthese der Nanomaterialien, wobei sich auf die direkt durch den Laser gebildeten Strukturen bezogen wird sowie die indirekte Erzeugung von Nanomaterialien, bei der die durch den Laser erzeugten Strukturen als Katalysatoren für die Weiterverarbeitung dienen. In beiden Fällen wird die Kontrolle der erhaltenen Strukturen maßgeblich durch die verwendeten Laserparameter geprägt, sodass diese über Erfolg oder Misserfolg der Synthese sowie über das erhaltene Strukturmotiv an sich entscheiden.

Für die direkte Erzeugung von Nanostrukturen an Oberflächen wird das Strukturmotiv der *laser induced periodic surface structures* (LIPSS), betrachtet. Bei diesem handelt es sich um parallel zueinander verlaufende Nanodrähte. Nanodrähte können in der Industrie Anwendung als Leiterbahnen finden, beispielsweise für die Verwendung in Mikrochips. Momentan wird die Generierung solcher Leiterbahnen über Lithographie realisiert. Ein Vorteil der direkten Erzeugung mittels Laserwirkung ist der Verzicht auf eine Maskenstruktur, welche für lithographische Prozesse in vorangehenden Schritten extra angefertigt werden muss. Speziell für die Anwendung in Mikrochips müssen die Dimensionen der erhaltenen Strukturen möglichst weit eingeschränkt werden. Um eine Diskussion der LIPSS in solchen Anwendungen zu ermöglichen, wird daher die Miniaturisierbarkeit der erhaltenen LIPSS-Drähte untersucht, wobei die Nanodrahtbreite über den Bereich von 20 nm bis 250 nm moduliert werden kann. Die Kontrolle der Breitendimension der Strukturen erfolgt dabei primär über die Schichtdicke der für die LIPSS-Bildung verantwortlichen Schicht. Weiterhin ergeben sich Unterschiede im Auftreten der Strukturen, wobei sich kleinere Strukturen maßgeblich oberhalb der Oberfläche ausbilden und breitere Strukturen eine Tendenz zum teilweisen Einsinken in die Oberflächenregion aufweisen. Weiterhin zeigen *transmission electron microscopy*-Aufnahmen (TEM) eine Amorphisierung der Oberflächenregion des als Substrat

verwendeten Siliziums. Der Grad der Amorphisierung fällt direkt unterhalb der LIPSS-Strukturen jedoch geringer aus. Unter Betrachtung einer rein thermischen Bildungstheorie kann hierbei auf eine Bildung der LIPSS in einer sich auf der Oberfläche ausbildenden relativen Kaltzone geschlossen werden.

Die indirekte Synthese von Nanomaterialien bezieht sich auf das Wachstum von *carbon nanotubes* (CNT) auf zuvor lasermodifizierten Oberflächen. Unter der Zugabe eines Kohlenstoffpräkursergases sind solche Strukturen in der Lage Kohlenstoff aufzunehmen und in kristalline Strukturen (in Form von CNTs) zu überführen. Die Art der Oberflächenmodifikation entscheidet über die sich ausbildende CNT-Struktur und kann über die Anzahl der *dewetting cycles* (DCs) reguliert werden. Es können sowohl planar vorliegende Partikelfelder als auch sogenannte *cauliflower* (CF) Strukturen, welche sich durch ein Aufbrechen der gesamten Oberflächenregion äußern, generiert werden. Gemäß der vorliegenden Oberflächenstruktur wird während des Wachstumsprozesses ein partielles Wachstum, ein vertikal ausgerichtetes Wachstum (VA) oder ein CF-Wachstum der CNTs erhalten. Während VACNTs hauptsächlich Nanoröhren mit einer zum Katalysatorpartikeldurchmesser identischen Dicke bilden, zeigen CF-CNTs zusätzlich die Bildung von *carbon nanofibres* (CNFs) was durch das Aufkommen unterschiedlich großer Katalysatorfragmente zu erklären ist. Zusätzlich zeigen CF-CNTs eine verhältnismäßig große Menge an eingebundenen Katalysatoren. Durch die starke Verzweigung sowie die stark beschädigte Oberflächenregion des Katalysatorsubstrates neigen Katalysatorpartikel oder gar ganze Katalysatorpartikelcluster dazu, während des Wachstumsprozesses der CNTs angehoben und in die Struktur eingebettet zu werden. Durch den erhöhten Metallanteil der Struktur weisen CF-CNTs einen magnetisierbaren Charakter auf. Weiterhin ergeben sich vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten für CNTs bedingt durch ihr gutes Lichtabsorptionsvermögen, welches durch eine strukturierte Stabilisation der Nanoröhren weiterhin verstärkt werden kann. Reflektionsspektren über einen breiten Wellenlängenbereich von 200 nm - 2300 nm zeigen, dass die geringste Reflektion des Lichts bei einer Struktur kurz vor Erreichen der vertikalen Stabilisierung erhalten wird (Pre-VACNTs). Durch die dicht gepackte Struktur bilden sich hohe Kapillarkräfte aus, die es ermöglichen, Silikon seitlich in die CNT-Struktur einfließen zu lassen, wobei die CNT-Ausrichtung nicht beeinträchtigt wird. Der generierte Silikon/CNT-Film weist neben dem Beibehalt der anisotropen Wärmeleitfähigkeit lediglich eine durch das Silikon bedingte geringe Erhöhung der Reflektion auf und bildet somit einen anisotropen Lichtabsorberfilm, welcher zusätzlich einfach von der Substratoberfläche gelöst und durch

einfaches Anpressen, unter Beibehalt der Absorptions- und Wärmeübertragungsfähigkeit, auf jede Oberfläche überführt werden kann.

3 Abstract

The aim of the present dissertation is to expand the knowledge about the laser-stimulated synthesis of nanomaterials at metallic surfaces. For the preparation of this work, the topic will be divided into two subsection. First, the direct synthesis of nanomaterials, where structures will be described which form immediately during the laser process. Second, the indirect synthesis, where the laser-generated structures will be further processed as catalysts for CNT generation. In both cases the used laser parameters decide about the success or failure of the synthesis, as well as they define the structures, which develop during the process.

During the laser treatment of metallic surfaces periodic nanowire areas can form (LIPSS), which will be looked at for the part of the direct synthesis of nanomaterials. Such nanowires can find potential usage in wirings e.g. in microchips, which leads to the importance of minimizing their size dimension. Laser structuring of surfaces is an alternative for the currently used lithographic generation process of nanowires since it renounces the use of masks. In that regard LIPSS generation was investigated in the specific question of minimizing the width of the obtained nanowires. By varying the thickness of thin-layers sputter coated on silicon, the forming LIPSS-diameter could be adjusted between 20 nm to 250 nm. Additionally changes in their occurrence were observed, whereby thinner nanowires develop on the top of the surface and thicker nanowires tend to sink partially into the surface region of the substrate. Furthermore TEM-images show an amorphisation of the surface region of the silicon. The amorph region is thinner directly underneath a nanowire. When looking at the LIPSS generation process in a pure thermic model, this would suggest a LIPSS occurrence in the relative cold regions, developing on the surface during the laser process.

Indirect laser-stimulated synthesis of nanomaterials describes the modification of the surface region, furtheron acting as a catalytic active medium for CNT generation. During laser processing of the surface, plenty of different morphologies can be obtained, reaching from a loose to dense package of nanoparticles up to the formation of cauliflower-like structures, which result from a break of the up-

per surface region. The kind of developing surface structure can be controlled by the number of occurring dewetting cycles and dictates the developing CNT structure, whereby partially grown, vertically aligned grown or cauliflower grown CNT structures can develop. VACNTs typically have diameters roughly matching the size of the used catalysts. However, CF-CNTs show much bigger diameters, with catalysts embedded into the structure and furthermore partially contain of CNFs. This is caused by the occurrence of different sized catalytic active regions. The massive laser treatment of the surface, as well as the strong entanglement, lead to an embedding of catalysts or whole catalyst clusters into the forming structure during CF-growth, causing a possible magnetizability of such structures. CNTs themselves show a good absorption character for light. This can be increased by the structure in which the CNTs are grown. Reflection spectra in a range of 200 nm to 2300 nm show that the reflection character is the lowest for CNTs shortly before reaching the fully vertical stabilization. Due to the dense package of the CNTs capillary effects can develop which are strong enough to suck silicone into the CNT structure. After cross-linking a stabilized silicone/CNT-film is obtained. This film shows only a low increase in the reflection spectra, which is caused by the silicone. Furthermore the soft embedding process does not destroy the order of the CNT-structure, therefore they maintain their anisotropic character. The obtained film can be easily detached from the substrates surface and can be reattached to any other surface by simply pressing it onto the sample, while providing its absorptive character, as well as its light-to-heat conversion ability.

Inhaltsverzeichnis

1	Publikationsliste	I
2	Kurzzusammenfassung	III
3	Abstract	VI
4	Einleitung	1
5	Zielsetzung	3
6	Theoretischer Hintergrund & Stand der Forschung	4
6.1	Laserinduzierte Nanostrukturierung von Oberflächen	4
6.1.1	<i>Pulsed laser-induced dewetting</i> (PLID)	6
6.1.2	<i>Laser-induced periodic surface structures</i> (LIPSS)	9
6.2	<i>Carbon Nanotubes</i> (CNT)	19
6.2.1	Synthese und Wachstumsmechanismus	21
6.2.2	Eigenschaften	26
7	Kumulative Ergebnisbeschreibung	30
7.1	Direkte Synthese von Nanomaterialien mittels Lasereinwirkung . . .	30
7.2	Indirekte Synthese von Nanomaterialien mittels Lasereinwirkung . .	36
7.2.1	Anwendbarkeit unterschiedlicher CNT-Morphologien als Photoabsorber	44
8	Resümee	52
9	Publikationen	55
9.1	Formation of Highly Ordered Platinum Nanowire Arrays on Silicon via Laser-Induced Self-Organization	55
9.1.1	Kurzzusammenfassung und Darstellung der Eigenleistung . .	55
9.2	Assembling Carbon Nanotube Architectures	66

9.2.1	Kurzzusammenfassung und Darstellung der Eigenleistung . .	66
9.3	Enhanced light absorption and through-thickness heat conduction of vertically aligned transferable carbon nanotube/silicone rubber composite films	80
9.3.1	Kurzzusammenfassung und Darstellung der Eigenleistung . .	80
9.4	Improved Mechanical Properties of NbC-M2 High Speed Steel- Based Cemented Carbide by Addition of Multi-Walled Carbon Na- notubes	92
9.4.1	Kurzzusammenfassung und Darstellung der Eigenleistung . .	92
9.5	Conformable Metal Oxide Platelets – A Smart Surface Armor for Green Tribology	103
9.5.1	Kurzzusammenfassung und Darstellung der Eigenleistung . .	103
10	Anhang	121
10.1	Erklärung zur vorliegenden Dissertation	121
10.2	Erklärung zur kumulativen Dissertation	122
10.3	Wissenschaftlicher Werdegang	123
10.4	Danksagung	124
10.5	Literaturverzeichnis	126

4 Einleitung

Die materialwissenschaftliche Forschung ist seit jeher eine Schlüsseldisziplin in der Fertigung und Entwicklung neuer Werkstoffe und erstreckt sich in ihren Einsatzgebieten von der Medizin bis hin in die Ingenieurwissenschaften. Durch geschickten Einsatz unterschiedlicher Materialien ist es möglich, nahezu jedes technische Problem zu adressieren und zu überwinden. Dabei müssen die Materialien in Hinblick auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften ausgewählt werden. Von zentraler Bedeutung sind dabei beispielsweise Schmelzpunkt, Bruchfestigkeit, Härte, thermische oder elektrische Isolation oder Leitfähigkeit, optische Transparenz oder der Magnetismus. Die Materialcharakteristika sind zunächst lediglich von den eingesetzten Elementen beziehungsweise Elementverbindungen an sich abhängig, wobei Größe und Form des Werkgegenstandes bis in den unteren Mikrometerbereich keinen Einfluss nehmen.^[1] So weist Kupfer beispielsweise, ob als Draht oder Platte, stets sehr gute thermische und elektrische Leitfähigkeiten auf. Diese Eigenschaftskonsistenz der Materialien geht verloren, sobald deren Größe in den Nanometerbereich übergeht. Diese Eigenschaftsvarianz lässt sich zum einen durch die enorme Oberflächenzunahme relativ zum Volumen des Körpers erklären. Zum anderen steigt der Einfluss quantenmechanischer Effekte, wie der der plasmonischen Anregungen.^[2] So weisen beispielsweise Goldnanopartikel keinen goldenen Glanz auf, sondern werden unter anderem in Keramiken und Gläsern verwendet, um diesen einen tiefroten, lichtechten Farbton zu verleihen.^[1] Ein weiterer Effekt der bei Nanostrukturen zu beobachten ist, ist die Eigenschaftsabhängigkeit von Größe und Form der Partikel. So weisen sphärische Nanopartikel andere Eigenschaften als Nanostäbchen ähnlicher Größe auf.^[1] Hieraus ergibt sich für jedes Material eine enorme Eigenschaftsvielfalt, welche in einem vielfältigen Anwendungspotential resultiert.

Im Allgemeinen gibt es für die Generierung von Nanomaterialien zwei Herangehensweisen. Zum einen sei der *Top-Down*-Ansatz genannt, bei dem makroskopische Materialien als Ausgangspunkt verwendet und mittels gängiger Miniaturisierungsverfahren, wie Schleifen, Mahlen, Ätzen oder durch Lithographie, verkleinert

werden. Zum anderen der *Bottom-Up*-Ansatz, bei dem die mesoskopischen Strukturen aus Kleinstfragmenten zusammengesetzt werden.^[1] Ein Beispiel für einen solchen Generierungsansatz bilden Selbstorganisationsprozesse. Bei diesen werden bestehende Systeme zunächst einem Energiestimulus ausgesetzt und in einen metastabilen Zustand überführt. Gemäß der Energieverteilung des einwirkenden Stimulus, beispielsweise hervorgerufen durch die Wellenlänge einstrahlenden Lichts, erfährt das System anschließend eine Neuordnung. Werden beispielsweise metallische Oberflächen mit einem hochenergetischen Laser bestrahlt, so ist es möglich, aus einer zunächst mikroskopisch planaren Oberfläche ein partikuläres Feld oder aber zueinander parallel ausgerichtete Nanodrähte zu erzeugen.

Durch die Nanostrukturierung von Oberflächen ändern sich die Interaktionseigenschaften eines Körpers an dessen Grenzfläche. Dies kann sich unter anderem in einer Änderung des Reibungs- oder auch des Lichtreflektionscharakters äußern, weshalb Nanopartikel und -strukturen bereits heute in vielen Gebieten, wie der Elektronik, Optik, Sensorik, Medizintechnik sowie der Energieerzeugung bzw. -speicherung Anwendung finden.^[3]

Die Modifikation von Materialoberflächen auf mikro- oder nanoskopischer Ebene wird meist über lithographische Prozesse realisiert. Hierbei handelt es sich um spezifische Ätzverfahren, welche unter Zuhilfenahme von Masken die Oberfläche neu strukturieren. Ein maskenloses Konkurrenzverfahren bietet der Einsatz von Lasern. Durch mehrmalige Schmelz- und Verfestigungsprozesse wird die Oberflächenregion in eine neu geordnete Form überführt. Fokus dieser Arbeit liegt sowohl auf der Ausbildung von *laser-induced periodic surface structures* (LIPSS) sowie durch *pulsed laser-induced dewetting* (PLID) gebildete partikuläre Strukturen, welche weitergehend als Katalysatoren für die Synthese von *carbon nanotubes* (CNTs) verwendet werden.

5 Zielsetzung

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der lasergestützten Nanomaterialsynthese an metallischen Grenzflächen. Hierbei werden zwei Strukturierungsprozesse, PLID und LIPSS näher untersucht. Weitergehend werden die durch PLID erhaltenen Nanopartikel sowie die durch den Prozess geänderte Oberflächenstruktur auf die Eignung als Katalysatoren für das Wachstum von CNTs geprüft. Die erhaltenen CNTs werden anschließend im Hinblick auf ihr Lichtabsorptionsverhalten untersucht, wobei durch die Einbettung in Silikon ein flexibler, einfach zwischen Oberflächen überführbarer Absorberfilm entsteht. Die zentralen Fragestellungen der Arbeit belaufen sich auf:

In wieweit ist es möglich den Durchmesser von laser-induzierten Nano-drähten zu minimieren und inwiefern wird das Wachstum der Strukturen hierdurch beeinflusst?

Welchen Einfluss haben die Oberflächen- und Katalysatorgeometrie auf das Wachstumsverhalten von CNTs?

Eignen sich solche CNTs für die Einbettung in Silikon und welche Änderungen ergeben sich hierbei in Hinblick auf ihre Lichtabsorption?

6 Theoretischer Hintergrund & Stand der Forschung

6.1 Laserinduzierte Nanostrukturierung von Oberflächen

Werden metallische Oberflächen mit einem hochenergetischen Laser bestrahlt, kommt es zu einer Energieabsorption, welche sich in Form von Ablation oder dem Schmelzen der Oberflächenregion entlädt. Durch geschickte Wahl der verwendeten Laserparameter können diese Prozesse kontrolliert und manipuliert werden, sodass eine zunächst geschlossene Metallschicht in eine neugeordnete Oberflächenstruktur zerfällt. In Abhängigkeit der Metalloberfläche, des Bulk-Materials und der verwendeten Laserparameter können unterschiedliche Strukturen, wie Nanopartikel, *microbumps*, *nanojets*, oder auch hochgeordnete Nanostrukturen, wie LIPSS, gebildet werden. Die Eindringtiefe δ einer elektromagnetischen Welle in ein Metall ist von der einstrahlenden Wellenlänge λ sowie dem Extinktionskoeffizienten k abhängig und zeigt in ihrer Ausbreitung (z-Richtung) einen exponentiell abfallenden Trend in ihrer Amplitude E .^[4,5]

$$\delta = \frac{\lambda}{4\pi k} \quad (6.1.1)$$

$$E(z) = e^{\frac{-z}{\delta}} \quad (6.1.2)$$

In Abb. 6.1.1 sind die unterschiedlichen Abhängigkeiten und Einflüsse der Laserbearbeitung von Oberflächen gegenübergestellt.

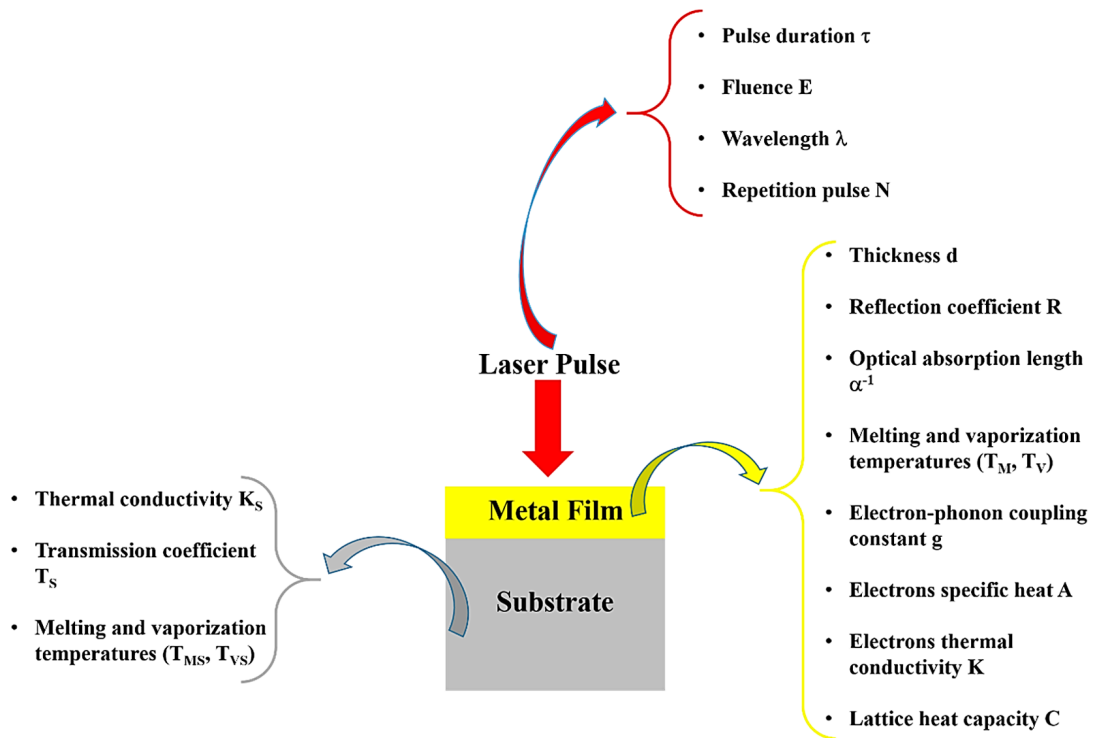


Abbildung 6.1.1: Fundamentale Größen bei der Laserbearbeitung von Oberflächen in Bezug auf die verwendeten Laserparameter, die Metalloberfläche (Metallfilm) und das unterliegende Substrat bzw. Bulkmaterial.^{[6] 1}

Bei der Bestrahlung einer Probe mit einem Laser werden Photonen vom Material absorbiert. Die hierdurch in das System eingebrachte Energie führt zu einer Anregung der Elektronenzustände, welche sich in einer Änderung der Elektronen- und Gitterdynamiken des Materials äußert. Hierbei können Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes erreicht werden, was zu einem Erweichen/Verflüssigen der Materialoberfläche führt. Diese Phasenänderung führt zu einer Vielzahl an unterschiedlichen Krafteinwirkungen², wodurch eine Änderung der Oberflächenstruktur initiiert wird. Bei Verwendung von ns-Laserpulsen³ bilden sich während der Strukturierung der Oberfläche primär partikuläre (PLID) und LIPSS-Strukturen aus, weshalb sich in den nachfolgenden Theoriekapiteln **6.1.1** und **6.1.2** auf diese beiden Phänomene beschränkt wird.

¹Diese Abbildung benötigt gemäß der Richtlinien der MDPI keine Lizenz für ihre Darstellung.

²vgl. nachfolgende Kapitel

³In dieser Arbeit werden ausschließlich ns-gepulste Laser verwendet.

6.1.1 Pulsed laser-induced dewetting (PLID)

Bei der Bestrahlung metallischer Oberflächen mittels nanosekundengepulster Laser kommt es typischerweise zu einem Verflüssigen und anschließenden Entnetzen der geschlossenen Oberflächenschicht. Dieser Prozess wird als PLiD bezeichnet und in der Regel durch an der Materialoberfläche ablaufende Selbstorganisationsprozesse erklärt. Die durch den Laser eingebrachte Energie regt zu einer Oszillation in der Oberflächenregion des Materials an. Zum anderen wird eine inhomogene Spannungsverteilung induziert, wodurch sich Gradienten ausbilden, welche schließlich die auf der Oberfläche entstehenden Strukturen dirigieren.^[7,8] In Abhängigkeit der ablaufenden Energieminimierungs-Prozesse bilden sich hierbei meist sphärische Partikel⁴ aus, deren Größe von der Dicke der verflüssigten Oberflächenregion abhängig ist, aus.^[9] Die Verteilung dieser Partikel zeigt zunächst keine Abhängigkeit zu den verwendeten Laserparametern, weshalb elektromagnetische Effekte für den Bildungsmechanismus meist unberücksichtigt bleiben. Für die mathematische Beschreibung eines verflüssigten Dünnschichtfilms auf einem Substrat kann das Modell der spinodalen Entnetzung verwendet werden, einem spontanen Selbstorganisationsprozess, ohne die Notwendigkeit von Bindungspunkten, wie Keimpunkten oder Verunreinigungen.^[10] Die Beschreibung erfolgt hierbei in Hinblick auf sich an der Oberfläche der Flüssigschicht ausbildende Kapillarwellen (*capillary wave*, CW) und deren Zerfall.^[11,12]

$$Z(x, t) = h + \delta h \cdot e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}}, \quad \delta h = \delta h_0 \cdot e^{R_t t} \quad (6.1.3)$$

$Z(x, t)$ beschreibt die Filmdicke der sich ausbildenden Fluktuation, wobei h die Dicke der verflüssigten Schicht und δh die Amplitude der Fluktuation beschreibt. Der Ortsvektor \mathbf{x} steht orthogonal zur Oberfläche und \mathbf{q} gibt den Wellenvektor der Fluktuation an. Die Amplitude der Schichtdicke kann wiederum mithilfe der Wachstumsrate R_t und der Zeit t beschrieben werden. Auf das Fluktuationenwachstum kann auf unterschiedliche Weisen Einfluss genommen werden, beispielsweise über die Fluenz des einstrahlenden Laserlichts, Abb. 6.1.2a, oder die Anzahl der überlappenden Pulse, 6.1.2b. Ist die Gesamtenergie ausreichend um die Oberfläche zu verflüssigen, führt die sich ausbildende Fluktuation ab einer ausreichend großen Amplitude zu einem Zerfall des Films und einer Lochbildung innerhalb der Oberflächenstruktur.^[12,13]

⁴Optimales Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis

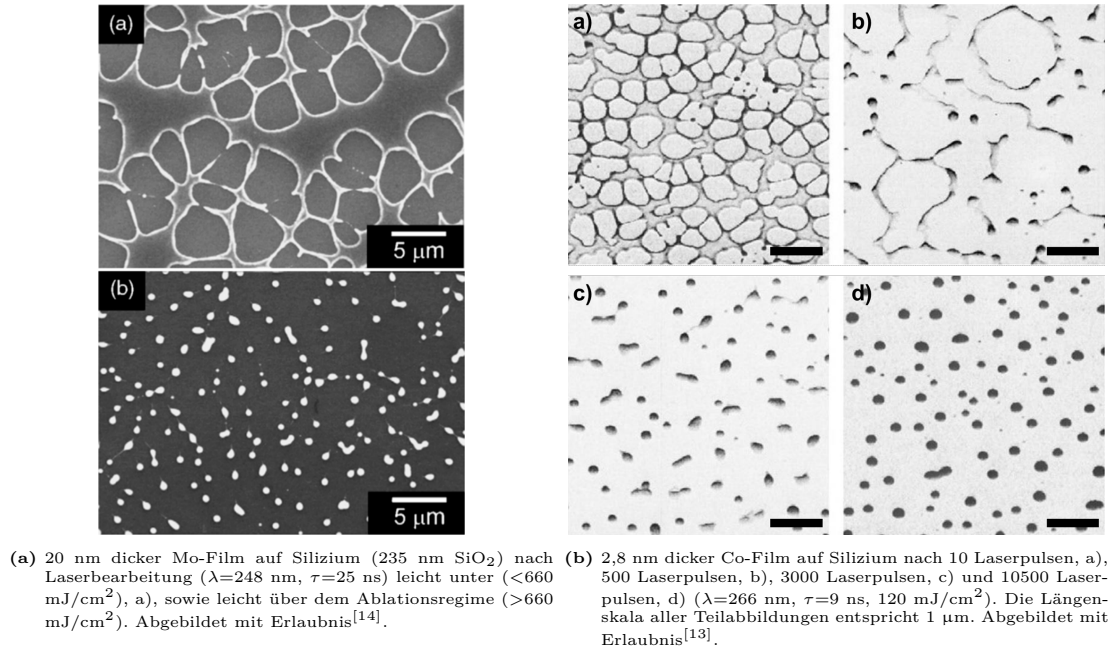


Abbildung 6.1.2: Stufenweise spinodale Entnetzung metallischer Dünnschichten.

Die entstehenden Lochstrukturen zerfallen bei weiterer Energieeinwirkung in polygonal angeordnete zylindrische Strukturen, welche folgend zu Partikeln entnetzen. Dieser Zerfall kann mithilfe eines Spezialfalls der spinodalen Entnetzung beschrieben werden, der Rayleigh-Plateau-Instabilität (RPI).^[15] Der Mechanismus der RPI wurde ursprünglich für die Beschreibung des tropfenförmigen Zerfalls einer stehenden Flüssigkeitssäule entwickelt. Die Oberflächenregion einer solchen Flüssigsäule ist nie ideal glatt, sondern lässt sich mithilfe einer undulierenden Struktur beschreiben. Diese Ondulation kann als Summe aller in der Flüssigsäule vorhandenen Teilmoden angesehen werden. Die Wellenlänge λ_{RPI} zeigt hierbei eine Abhängigkeit vom Radius der Flüssigsäule R_0 .^[16]

$$\lambda_{\text{RPI}} \approx 9.02 \cdot R_0 \quad (6.1.4)$$

Übersteigt die Amplitude A der dominanten Mode einen kritischen Wert, wird die Flüssigsäule instabil und bildet zunächst eine semizylindrische, gewellte Struktur, welche folgend zu Tropfen zerfällt. Der Abstand der Tropfen entspricht hierbei λ_{RPI} . Bei PLID-Untersuchungen von Dünnschichten auf Silizium konnte gezeigt werden, dass auch der Zerfall zylindrischer Oberflächenstrukturen dem Mechanismus der RPI folgt.^[16,17]

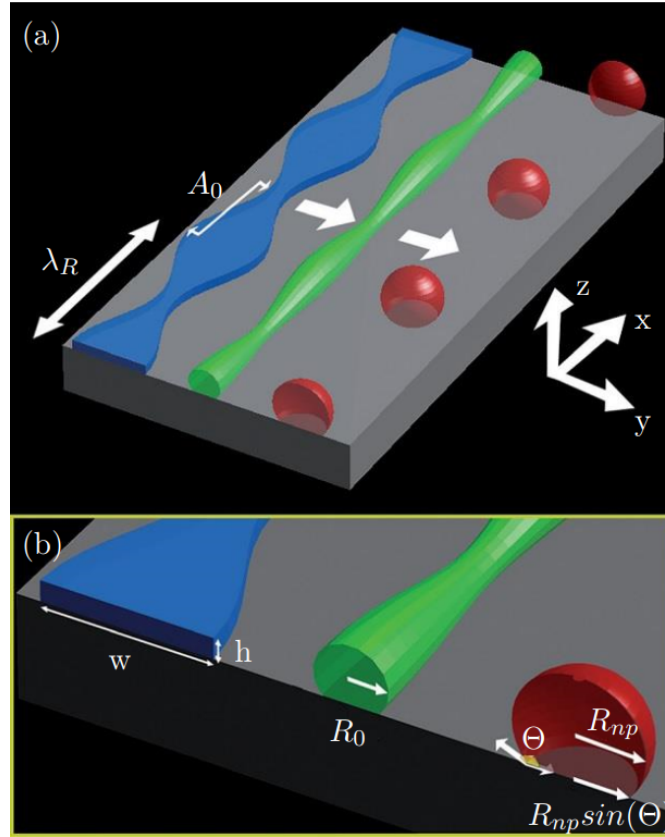


Abbildung 6.1.3: Schematische Abbildung der Rayleigh-Plateau-Instabilität. a) Der Dünnsfilm (blau) entnetzt über eine zylindrische Zwischenstufe (grün) und bildet eine partikuläre Struktur (rot). In b) sind die sich ausbildenden Geometrien dargestellt. h und w entsprechen der Höhe und Breite (*width*) des Flüssigfilms, R beschreibt den Radius des Flüssigzylinders (Index 0) und des Partikels (Index np). θ beschreibt den sich zwischen Substrat und Partikel ausbildenden Kontaktwinkel. Abgebildet mit Erlaubnis^[17].

Die Benetzbarkeit der Oberfläche entscheidet über den sich ausbildenden Kontaktwinkel zwischen Partikel und Substratoberfläche. Die mathematische Beschreibung kann über die Young-Gleichung erfolgen.^[18]

$$\cos(\theta) = \frac{\varphi_S - \varphi_{LS}}{\varphi_L} \quad (6.1.5)$$

Der sich ausbildende Kontaktwinkel wird durch die Oberflächenspannungen φ der unterschiedlichen Systemkomponenten bestimmt. Dabei beschreibt der Index L den laser-induzierten Flüssigzylinder, S das Substrat und LS den entnetzten Nanopartikel.

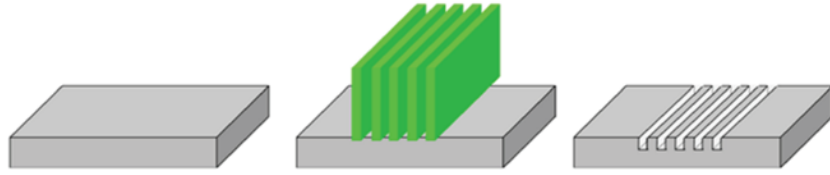
6.1.2 *Laser-induced periodic surface structures (LIPSS)*

Die erste Entdeckung von LIPSS, erzeugt auf einkristallinem Germanium, reicht zurück bis in die Anfangszeit der Lasertechnologie.^[19] Heute handelt es sich bei der LIPSS-Erzeugung um eine etablierte Oberflächentechnologie, die auf nahezu jedem Materialtyp (Metall, Halbleiter, Dielektrikum) zum Einsatz kommen kann. In Abhängigkeit ihrer Periodizität Λ relativ zur verwendeten Wellenlänge λ wird hierbei zwischen *low-spatial frequency* LIPSS (LSFL) $\Lambda > \lambda/2$ und *high-spatial frequency* LIPSS (HSFL) $\Lambda < \lambda/2$ unterschieden,^[20] wobei sich beim Einsatz von Nanosekundenlasern, wie in dieser Arbeit, nahezu ausschließlich LSFL ausbilden,^[21] weshalb sich nachfolgend auf dieses Phänomen beschränkt wird. Bei Bestrahlung stark absorbierender Materialien entspricht die sich ergebende Periodizität $\Lambda \sim \lambda$, wohingegen Materialien mit großer Bandlücke eine Periodizitätsabhängigkeit antiproportional zu ihrem Brechungsindex n aufweisen, $\Lambda \sim \lambda/n$.^[21]

Für die Entstehung der LIPSS sind eine Vielzahl von Prozessen verantwortlich, welche jedoch in ihrem thermodynamischen und kinetischen Zusammenhang noch immer kontrovers diskutiert werden. Nichtsdestotrotz konnten zentrale Fragestellungen des Strukturierungsprozesses in den letzten Jahrzehnten aufgeklärt werden. Die dem Mechanismus zugrundeliegenden Theorien können im Wesentlichen in zwei Ansätze unterteilt werden. Zum einen ist der Ansatz der Strukturierung durch elektromagnetische Effekte zu nennen. Bei diesem wird von einem passiven Verhalten des Substrats ausgegangen, bei dem das Material in Abhängigkeit der durch den Laser auf der Substratoberfläche erzeugten inhomogenen Energieverteilung modular ablatiert wird.^[22] Zum anderen gibt es Ansätze, die sich auf den Prozess der Materienneuordnung konzentrieren,^[23] wobei ein homogener Energiestimulus angenommen wird, der die Oberfläche in einen metastabilen Zustand überführt. Die sich dabei ausbildenden Kräfte führen im Anschluss zu einer Bewegung in der Oberflächenregion des Materials, wodurch eine Neuordnung der Oberflächenregion eintritt. Ein grundlegender Unterschied beider Bildungsansätze liegt in der zeitlichen Skala des Entstehungsprozesses. Während bei den elektromagnetischen Theorien die Struktur bereits während des Laserprozesses entsteht, nimmt die Theorie der Materienneuordnung eine Zeitskala im Piko- bis Mikrosekundenbereich an, welche benötigt wird, um die finale Struktur auszubilden. Beide Ansätze sind in Abbildung 6.1.4 schematisch gegenübergestellt.

(a) "STATIC" (lithographic) model

modulated energy input \rightarrow modulated ablation



(b) "DYNAMIC" (active) model

averaged energy input \rightarrow instability in irradiated region \rightarrow self-organization

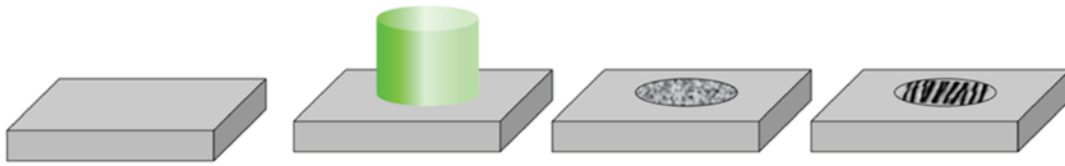


Abbildung 6.1.4: Fundamentale Theorien der LIPSS-Bildung. a) Elektromagnetisches Modell, b) Modell der Materienneuordnung. Abgebildet mit Erlaubnis^[24].

Der elektromagnetische Ansatz basiert auf Interferenzeffekten zwischen dem einstrahlenden Licht und seinen an der mikroskopisch rauen Oberfläche gebrochenen Komponenten.^[25–27] Unter bestimmten Bedingungen⁵ werden dabei weitere Oberflächenmoden, sogenannte *surface electromagnetic waves* (SEWs), angeregt. Durch Interferenz des einstrahlenden Lichts mit den angeregten Oberflächenmoden bildet sich eine periodische Energieverteilung auf der Oberfläche des Materials aus, welche schließlich die Ausbildung der LIPSS dirigiert. Dieses Phänomen ist in Abbildung 6.1.5 dargestellt.

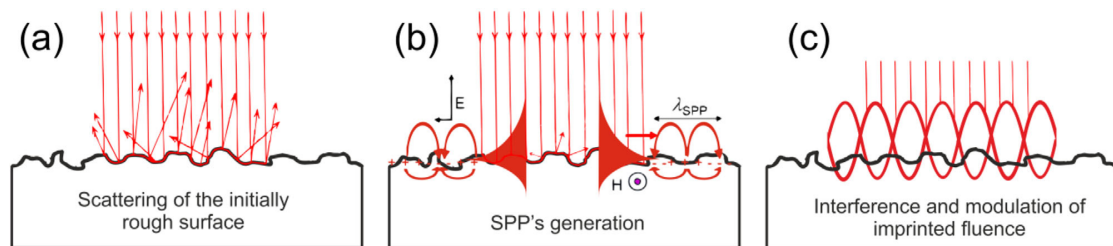


Abbildung 6.1.5: Schematischer Verlauf der elektromagnetischen LIPSS-Bildungstheorie unter Anregung von SEWs am Beispiel von SPPs. a) Einstrahlendes Licht wird an der mikroskopisch rauen Oberfläche gebrochen. b) Anregung von SPPs. c) Interferenz des einstrahlenden Lichts und der SPPs ergibt eine periodische Energieverteilung. Abgebildet mit Erlaubnis^[28].

Die gängigste Theorie, die auf der Anregung von SEWs beruht, ist die der angeregten *surface plasmon polaritons* (SPPs). Diese beschreiben die delokalisierten

⁵Phase matching

kohärenten Elektronenoszillationen, welche sich zwischen zwei Grenzflächen ausbilden. Typischerweise findet die SPP-Theorie Anwendung, wenn es sich bei dem an einem metallischen Substrat angrenzenden Medium um Luft, Vakuum oder ein anderes Dielektrikum handelt. Die direkte optische Anregung von SPPs ist nur bedingt möglich, da ihre Phasengeschwindigkeiten nicht mit der des Lichtes übereinstimmen. Die Auswirkung dieses Gangunterschiedes kann jedoch durch Rauigkeiten an der Oberfläche des Materials ausgeglichen werden. Daher wird für die Generierung von LIPSS, vor allem für mikroskopisch flache Proben, ein Multi-Laserpuls-Prozess angenommen, bei dem der erste Puls zunächst durch Ablationseffekte eine Oberflächenrauigkeit erzeugt, welche fortan die bessere Einkopplung der Photonen ermöglicht.^[29] In der einfachsten Betrachtung des SPP-Modells korreliert die entstehende LIPSS-Periodizität direkt mit der Wellenlänge der SPPs $\Lambda_{\text{LIPSS}} = \Lambda_{\text{SPP}}$, wobei sich diese aus der einstrahlenden Lichtwellenlänge und den Realteilen der elektrischen Permittivität ϵ von Metall m und Dielektrikum d ergibt.^[30] Eine grundsätzliche SPP-Aktivität von Grenzflächen an Luft ($\epsilon_d = 1$) ist gemäß der Maxwell-Gleichungen nur gegeben, wenn $\text{Re}(\epsilon_m < -1)$ gilt.^[31]

$$\Lambda_{\text{LIPSS}} = \Lambda_{\text{SPP}} = \lambda \cdot \text{Re} \left\{ \sqrt{\frac{\epsilon_m + \epsilon_d}{\epsilon_m \epsilon_d}} \right\} \quad (6.1.6)$$

Die in Gleichung 6.1.6 gegebene Abhängigkeit gilt strengenommen nur für den ersten einwirkenden Laserpuls, da bei dieser Theorie die durch die Strahlung einwirkende Modifikation der Oberfläche nicht berücksichtigt wird.^[32] Für eine größere Anzahl an Pulsen besteht für ϵ eine Abhängigkeit von der Anzahl an Laseranregungen. Mathematisch kann dies durch das Drude-Modell beschrieben werden, das ϵ als Funktion der Frequenz der im Leitungsband vorhandenen Laseranregungen ω annimmt. Weiterhin wird von der Ausbildung eines laserinduzierten Plasmas an der Oberfläche des Substrates ausgegangen, welches durch die zunehmende Laserablation hervorgerufen wird und mit der eingehenden Strahlung interagiert.^[33]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_c - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} \quad (6.1.7)$$

Hierbei gibt ϵ_c die Permittivität des Materials im Normalzustand, ω_p die Plasmafrequenz und Γ die Frequenz der Elektronenstöße an. Auch durch die Polarisierung des Lasers kann Einfluss auf die LIPSS-Bildung genommen werden. Durch Interferenz zwischen einfallender Wellenfront und SPPs bildet sich ein Muster orthogonal zur Oszillationsrichtung des elektrischen Feldvektors des Lasers aus, nach welchem

sich die Nanostrukturen orientieren.^[33,34]

Die Einkopplung des Lasers in eine Oberfläche kann über das *Efficacy-Factor*-Modell (Sipe-Theorie) beschrieben werden. Hierbei wird die Oberfläche des Materials in ihre Fourier-Komponenten zerlegt und die Einwirkung des Lichts als zur Oberfläche planare Wellenfront betrachtet. Der Wellenvektor \mathbf{k}_i der LIPSS ergibt sich nach diesem Modell als Funktion der Oberflächenparameter (Oberflächenrauigkeit und dielektrische Permittivität ϵ) und der Laserparameter (Wellenlänge, Polarisation und Einstrahlwinkel). In Abb. 6.1.6 ist das Modell schematisch dargestellt.

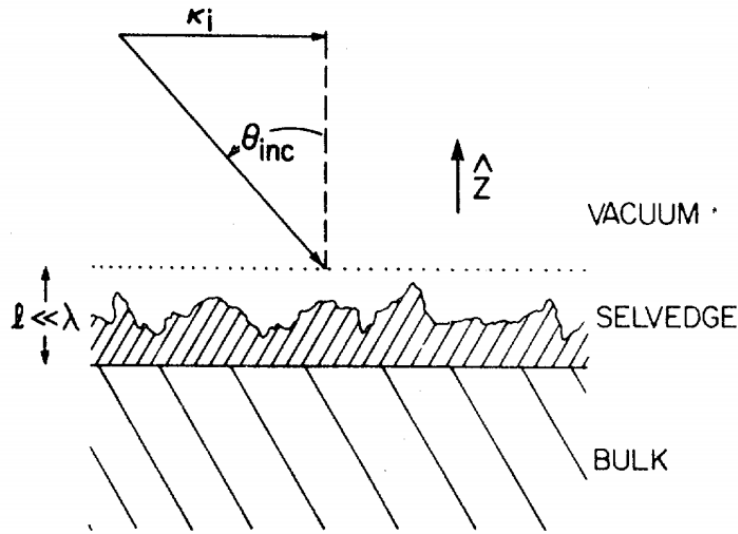


Abbildung 6.1.6: Schematische Darstellung des *Efficacy Factor*-Modells. Abgebildet mit Erlaubnis^[26].

Im *Efficacy Factor*-Modell wird die Oberfläche stets als eine raue Oberflächenschicht (*selfedge*) mit einer Dicke von l ($l \ll \lambda$) angesehen. Der einstrahlende Laser wird als planare Wellenfront mit Wellenvektor \mathbf{k}_i beschrieben. Durch Brechung der Lichtwelle an der *selfedge*-Schicht entstehen die neuen Vektorkomponenten \mathbf{k}_+ und \mathbf{k}_- , welche nun mit der einstrahlenden Wellenfront \mathbf{k}_i wechselwirken, was in einer inhomogenen Energieverteilung im Bulk-Material resultiert $\eta(\mathbf{k}; \mathbf{k}_i) \mid b(\mathbf{k}) \mid$. Die hierbei eingekoppelte Energie ist proportional zur Oberflächenumformung A .^[26]

$$A(k) \propto \eta(\mathbf{k}; \mathbf{k}_i) \mid b(\mathbf{k}) \mid \quad (6.1.8)$$

wobei

$$\eta(\mathbf{k}; \mathbf{k}_i) = 2\pi \mid v(\mathbf{k}_+) + v^*(\mathbf{k}_-) \mid \quad (6.1.9)$$

Der *efficacy factor* η ist ein Maß für die Absorptionsfähigkeit optischer Strahlung. Die Oberflächenbeschaffenheit wird durch die Fourier-Komponente b beschrieben. Der *efficacy factor* ist maßgeblich für die Entstehung der LIPSS verantwortlich, da dieser nach Gleichung (6.1.9) die Wellenvektoren \mathbf{k}_+ und \mathbf{k}_- der gestreuten Komponenten enthält. Im Grundzustand der Oberfläche beschreibt b eine homogen verteilte Frequenz der Rauigkeit.^[26] Im Gegensatz dazu enthält η diskrete *peaks* für bestimmte k -Werte, welche die spatiale Periodizität Λ ergeben, nach der schließlich die Bildung der LIPSS erfolgt. Durch die LIPSS-Bildung und die daraus resultierende periodische Oberflächenmodifikation weist b ebenfalls scharfe *peaks* auf, welche die Energieverteilung auf der Materialoberfläche weitergehend verstärken. Somit handelt es sich bei der LIPSS-Entstehung um einen selbstverstärkenden Effekt. Für stark absorbierende Materialien wie Metalle und Halbleiter ergeben sich LIPSS-Periodizitäten Λ nahe der einstrahlenden Wellenlänge λ und orthogonal zur Laserpolarisation, wohingegen für transparente Dielektrika Periodizitäten von $\Lambda = \lambda/n$ erhalten werden, wobei n den Brechungsindex des Materials angibt. Nach Sipe sind diese Strukturen auf Strahlungsrelikte (engl. *radiation remnants*, RR) zurückzuführen, bei welchen es sich um stationäre Oberflächenmoden handelt.^[35] Im *Efficacy-Factor*-Modell bleiben Oberflächenmodifikationen zunächst unberücksichtigt. Im Verlauf der Laserprozessierung kann es jedoch zu Änderungen der Charakteristika der Materialoberfläche kommen. Dies ist verstärkt für Halbleiter und Dielektrika von Relevanz, da es bei diesen, ausgehend von der intensiven Energiezufuhr und der damit verbundenen Anregung der Valenzelektronen in das Leiterband des Materials, zu einer Metallifizierung der Oberflächenregion kommen kann. Hierdurch kann eine SPP-Aktivität des Materials herbeigeführt werden, wodurch sich den Metallen ähnliche Periodizitäten ergeben.

Mithilfe von *Finite-Difference Time-Domain*-Simulationen (FDTD) können elektrische Felder nahe Nano- und Mikrostrukturen berechnet werden. Hierdurch ist es möglich Rückschlüsse auf die Ausbreitung des elektrischen Feldes, die Feldverstärkung, Brechungs- und Interferenzphänomene sowie temporäre Intensitätsverteilungen zu erhalten. Im Fall der LIPSS-Erzeugung liefert die Anwendung von FDTD-Simulationen Informationen über die inhomogene Energieverteilung, die durch den Laser in das System eingebracht wird.^[36,37] Abhängig von der erhaltenen Energieverteilung wird anschließend zwischen vier Typen von LSFL (s-, d-, m-, 2s-Typ) sowie HSFL (r-Typ) und *grooves* (g-Typ) unterschieden.^[36,38–40] Der s-Typ (*scattered*, $\perp, \Lambda \approx \lambda$) beschreibt die Ausbildung von LIPSS bei

Metallen und Halbleitern, der d-Typ (*dissident*, $\parallel, \Lambda \approx \lambda/Re(\sqrt{\epsilon})$) die Bildung an Halbleitern und Dielektrika, der m-Typ (*mixed*, $\parallel, \Lambda \approx \lambda$) beschreibt LIPSS, hervorgerufen durch kleine Brechungsindices, bei welchen es sich um RRs handelt. Der 2s-Typ ($\perp, \Lambda \approx \lambda/2$) beschreibt eine Neumodifikation des elektrischen Feldes durch Brechung des Lichts an bereits entstandenen s-Typ-LIPSS. Der r-Typ (*roughness*, $\perp, \Lambda \approx \lambda/[2Re(\sqrt{\epsilon})]$) beschreibt HSFL, wobei die entstehende Energieverteilung in direkter Abhängigkeit zur Oberflächenrauigkeit steht. Der g-Typ (*groove*, $\parallel, \Lambda > \lambda$) beschreibt die Ausbildung von Rillen-Strukturen mit sehr großer Periodizität, die durch Lichtbrechung hervorgerufen werden. Durch diese Klassifizierung ist es möglich, Rückschlüsse auf die Eigenschaften des einstrahlenden Lichts bzw. auf sämtliche zur Strukturbildung beitragenden Welleninterferenzen zu erhalten, weshalb LIPSS oft auch als der Fingerabdruck des Lichts bezeichnet werden. So weist die Bildung von LSFL (s, d) und HSFL (r) grundsätzliche Unterschiede im Bezug auf ihre Welleninteraktionen auf. In beiden Fällen interferiert die am Medium gebrochene Welle mit dem einstrahlenden Licht, jedoch spiegeln die entstehenden LSFL ein Abbild der Superposition zwischen dem fern-Feld, gebrochen an Oberflächendefekten (d) bzw. SPP (s) und dem einstrahlenden Licht wider, wohingegen HSFL aus der Interferenz des gebrochenen nah-Feldes und dem einstrahlenden Licht resultieren und somit eine starke Abhängigkeit zur Struktur der Oberfläche aufweisen.^[41] Beim Einsatz von Nanosekundenlasern werden primär LIPSS des s- und des d-Typs erhalten.

Im Gegensatz zu den elektromagnetischen Bildungsansätzen für die LIPSS-Entstehung geht die Materienneuordnung von einer Umstrukturierung der Oberfläche ohne Materialverlust aus, bei der das durch den Laser angeregte Material in eine periodische Struktur überführt wird. Voraussetzung für diese Oberflächenmigration ist die Ausbildung eines Energiegradienten, der den Materialfluss dirigiert (Marangoni-Effekt), weshalb die Oberfläche des Materials eine ausreichende Zeit im angeregten Zustand verweilen muss um die Ausbildung des Gradienten und somit die Materienbewegung zu ermöglichen. Dies kann durch eine große Anzahl an Laserpulsen oder aber eine ausreichend lange Pulsdauer realisiert werden, weshalb diese Theorie vermehrt für den Einsatz von Nanosekundenlasern Anwendung findet. Der für die Materialbewegung verantwortliche Gradient kann durch unterschiedliche Variationen der Oberflächeneigenschaften hervorgerufen werden, wobei allgemein zwischen dem Effekt der Selbstorganisation und den hydrodynamischen Effekten unterschieden wird.

Der Effekt der Selbstorganisation beruht im Wesentlichen auf der Störung des thermodynamischen Gleichgewichts des Systems. Durch das Einwirken des Lasers kommt es zur Defektbildung in den nahen Oberflächenregionen (wenige nm) der Probe, welche sich wellenförmig entlädt, wodurch eine Oberflächenspannung induziert wird. Gemäß ihres Deformationspotentials kommt es zu einer Auftrennung der Defekte, wobei Defekte mit positivem Deformationspotential $\theta_d > 0$ in Richtung des maximalen Spannungs-Stresses und Defekte mit negativem $\theta_d < 0$ in Richtung des maximalen Kompressionsstresses diffundieren.^[42] Der Mechanismus der Selbstorganisation ist in Abb. 6.1.7 schematisch dargestellt.

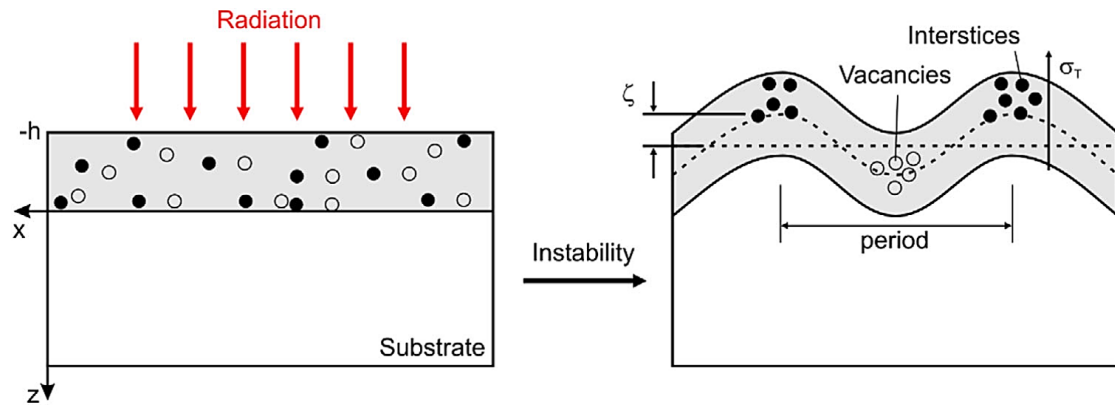


Abbildung 6.1.7: Schematische Darstellung der LIPSS-Erzeugung durch Selbstorganisation. Lasereinwirkung resultiert in der Ausbildung von Defekten in einer Oberflächenregion der Dicke h . Es folgt eine Deformation der Oberflächenregion unter Diffusion der Defekte, wobei Defekte mit einem positiven Deformationspotential $\theta_d > 0$ (z.B. Risse) sich in der Region des maximalen Spannungstresses und Defekte mit einem negativen Deformationspotential $\theta_d < 0$ (z.B. Lücken) sich in der Region des maximalen Kompressions-Stresses anreichern. ζ beschreibt die Abweichung entlang der zentralen Ebene der Oberflächenregion in z -Richtung und somit die Abweichung von der Gleichgewichtsposition und ist daher ein Maß für die Spannung der Oberfläche. σ_t ist der Stress, der orthogonal auf die Oberfläche einwirkt. Abgebildet mit Erlaubnis^[43].

Lasereinstrahlung führt zu einer starken Anregung der Elektronen der Materialoberfläche, wodurch große Energiemengen in die Materialoberfläche eingebracht werden. Die Umverteilung dieser Energie führt nachfolgend zu einer Schwächung der Atombindungen und somit zur Destabilisierung des Oberflächenfilms. Dies hat zur Folge, dass das System weit aus dem thermodynamischen Gleichgewicht ausgelenkt wird, wodurch es schließlich zu einer Entladung durch ablative Effekte (Rauung der Oberfläche) sowie einem Erweichen durch Diffusion in Abhängigkeit der Spannungsgradienten kommt.^[44,45] Mathematisch kann das Phänomen der Selbstorganisation als ein wachsendes Oberflächenprofil h durch Gleichung 6.1.10 beschrieben werden.^[44]

$$\frac{\delta h}{\delta t} = -v(h)\sqrt{1 + (\nabla h)^2} - D\Delta^2 h \quad (6.1.10)$$

Gleichung 6.1.10 beinhaltet zwei Teilterme, wobei der erste Term den ablativen Prozess mit $v(h)$ als Erosionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Oberflächenprofils h beschreibt. Der zweite Teilterm beschreibt die thermische Selbstdiffusion, wobei der Koeffizient D von der Aktivierungsenergie, der Diffusivität der Oberfläche, der Atomdichte sowie der Temperatur abhängig ist.^[44]

Bei den hydrodynamischen Ansätzen resultieren die LIPSS aus Oberflächenspannungsgradienten,^[46] die durch thermoelastisch erzeugte *surface acoustic waves* (SAW)^[47] oder *capillary waves* (CW)^[48] herbeigeführt werden. Bei der Anregung von SAW wird von einer Absorption des Lichts nahe der Oberflächenregion ($<1\mu\text{m}$) ausgegangen, wodurch es zur Ausbildung eines exponentiellen Profils aus Ladungsdichte, Gittertemperatur und dem zugehörigen Spannungsfeld kommt, was in einem thermoelastischen Verhalten des Materials resultiert. Die entstehende Elastizität der Oberfläche ermöglicht fortan die Entstehung der SAWs. Die Ausbildung der SAWs wird weiterhin durch das Schmelzen der Oberflächenregion verstärkt, wobei die auftretende Volumenkontraktion zu einem starken akustischen Signal führt, welches positiv mit den SAWs interferiert.^[49] Bei der Ausbildung von Kapillarwellen wird von einer verflüssigten Oberflächenschicht ausgegangen. Welleneigenschaften sowie Ausbreitungsgeschwindigkeiten sind von den durch den Temperaturunterschied eingebrachten Oberflächenspannungsunterschieden (Bénard-Marangoni Konvektion) abhängig. Die Entstehung der LIPSS findet nach Abkühlen der Oberfläche statt, wobei die „eingefrorenen“ Wellen als Oberflächenstrukturen bestehen bleiben. Die mathematische Beschreibung der hydrodynamischen LIPSS-Bildungstheorie nahe der Ablationsgrenze kann über die Navier-Stokes Gleichung (*Navier-Stokes equation*, NSE), Gl. 6.1.11, bei welcher die Bewegung einer kontinuierlichen Flüssigkeit als Vektorfeld der Verteilungsgeschwindigkeiten \mathbf{u} beschrieben wird sowie der zugehörigen Kontinuitätsgleichung Gl. 6.1.12 erfolgen.^[50]

$$\frac{\delta(\rho\mathbf{u})}{\delta t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla)(\rho\mathbf{u}) + (\rho \cdot \mathbf{u}) \nabla \cdot \mathbf{u} = -\nabla P + \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \frac{1}{3}\mu \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) \quad (6.1.11)$$

$$\frac{\delta(\rho V)}{\delta t} + \nabla \cdot (\rho \nabla \mathbf{u}) = 0 \quad (6.1.12)$$

Hierbei entspricht ρ der Massendichte der verflüssigten Oberfläche, μ der dynamischen Viskosität, P dem durch elektrische und Gitterbeiträge eingebrachten Druck

und V der Massenerhaltung mit $0 \leq V \leq 1$ als minimalem Fluss.

Durch den Einsatz von *molecular density-two temperature model* (MD-TTM)-Simulationen ist es möglich genauere Informationen über die sich im Material abspielenden Phänomene während der LIPSS-Bildung zu erhalten. Im Wesentlichen kann der Mechanismus auf drei parallel ablaufende Prozesse zurückgeführt werden.^[51]

- Unter kontinuierlicher und inerter Stresseinwirkung bilden sich an der Stelle der höchsten Energieeinwirkung Hohlräume unter der Oberfläche der geschmolzenen Schicht.
- Der induzierte Dehnungsstress relaxiert durch die Ausbildung von Hohlräumen. Dies führt zu einer hydrodynamischen Bewegung in der oberen Flüssigkeitsschicht, resultierend in Oberflächenstrukturen.
- Wärmeableitung in das Bulkmaterial führt zu einer rapiden Abkühlung der Oberfläche und somit zur Verfestigung der Strukturen.

Abb. 6.1.8 zeigt die MD-TTM-Simulation eines von einem einzelnen fs-Laserpuls induzierten Phasenübergangs, der folgenden Zersetzung und anschließenden Materialverfestigung einer Chromoberfläche im Vakuum bei Fluenzen im Ablationsregime.^[52]

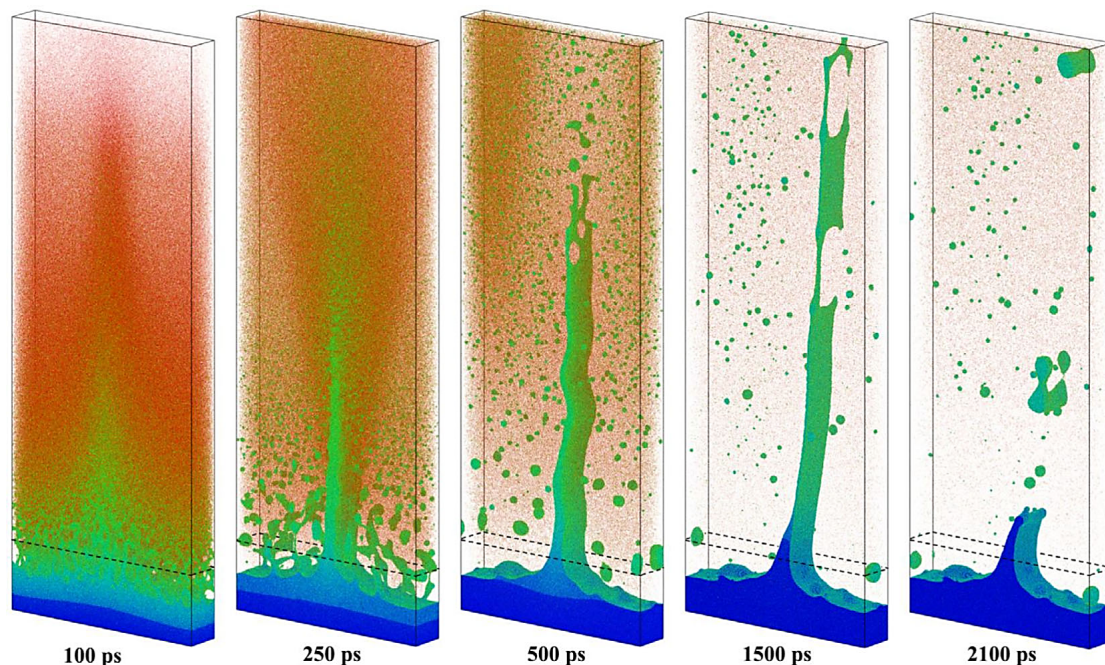


Abbildung 6.1.8: MD-TTM-Simulation des Phasenübergangs, der folgenden Zersetzung und anschließenden Materialverfestigung einer Chromoberfläche, hervorgerufen durch einen einzelnen fs-Laserpuls. Abgebildet mit Erlaubnis^[52].

Die Laserabsorption an der Materialoberfläche führt zu einem komplexen Zusammenspiel aus Materialverlust und -umordnung, welches schließlich in der Entstehung von Nanostrukturen resultiert. Die durch die Ablationswolke hervorgerufenen Druckgradienten führen zu einer Bewegung der verdampften und verflüssigten Partikel in Richtung der geringsten Laserenergiedeposition auf der Oberfläche, wo sich als Konsequenz stehende Flüssigkeitswände ausbilden (Abb. 6.1.8, 500 ps). Die oberen Wandregionen zerfallen weitergehend zu Nanopartikeln (bzw. Nanopartikelclustern), wobei die unteren Teile der Wandstrukturen zu LIPSS verfestigt werden.^[52]

Sowohl die elektromagnetischen Bildungsansätze als auch die Theorien der Materienneuordnung können alleinig nicht vollends die Bildung der LIPSS erklären. So beschreiben die elektromagnetischen Bildungsansätze typischerweise lediglich die Wechselwirkung eines einzelnen Pulses mit der Oberfläche. Formeln und theoretische Erklärungen verlieren meist dramatisch an Aussagekraft, sobald es zum Einwirken mehrerer vollständig oder partiell überlappender Pulse kommt und die Oberflächenstruktur von ihrer ursprünglichen Form abweicht.^[21] Im Gegensatz dazu werden in den ausschließlich hydrodynamischen Bildungstheorien Laserparameter, wie beispielsweise die Polarisierung, in Bezug auf die Ausrichtung der LIPSS, nicht berücksichtigt. Weiterhin besteht bei diesen Theorien die Notwendigkeit einer zeitlich langen Anregung (μs -Bereich) der Oberfläche, was im Fall von kurzen (unterer ns-Bereich) und vor allem im Bereich von ultra-kurzen (ps-fs-Bereich) Pulsen lediglich durch eine hohe überlappende Pulsanzahl erreicht werden kann.^[21] Nach heutigem Stand der Forschung wird daher eine Kombination beider Bildungsansätze angenommen, bei denen, abhängig vom Material und den verwendeten Laserparametern, die Gewichtung der jeweiligen Bildungsbeiträge abgewägt werden muss. Grundlegend wird bei diesen Betrachtungen eine Anregung des Materials bereits während der Pulseinwirkung angenommen, resultierend aus elektromagnetischer Streuung zwischen Licht und der rauen Oberfläche, wobei hydrodynamische Bewegungen zur Neuordnung der Oberfläche führen. Durch Kombination der hydrodynamischen Bildungstheorie zugrundeliegenden NSE Gl. 6.1.11 oder dem Prozess der Selbstorganisation mit FDTD-Simulationen können beispielsweise sehr gute Übereinstimmungen mit experimentellen Messungen erzielt werden.^[50]

6.2 Carbon Nanotubes (CNT)

Elementarer Kohlenstoff kann in unterschiedlichen Modifikationen (Allotropen) vorkommen. Neben der Anzahl an Bindungen die jedes Atom eingeht ist die Spannung innerhalb des Kohlenstoffgerüsts für die sich bildende Struktur und Reaktivität entscheidend. Im Diamantgitter beispielsweise ist jedes Kohlenstoffatom mit vier weiteren Kohlenstoffatomen tetragonal kovalent gebunden, wodurch sich eine sehr harte Verbindung ergibt. Weiterhin sind sämtliche Elektronen im Atomgitter lokalisiert, was den farblosen und elektrisch isolierenden Charakter erklärt.^[53] Im Gegensatz dazu ist in Graphen jedes Atom trigonal planar in einer hexagonalen Gitterstruktur gebunden, wodurch sich eine delokalisierte Elektronenwolke ergibt, welche zu einem elektrisch leitenden Charakter führt.^[53] Fullerene hingegen lassen sich nicht durch die Anzahl der Bindungspartner der einzelnen Atome von Graphen unterscheiden. In beiden Allotropen weist Kohlenstoff eine trigonale Bindungsstruktur auf, jedoch geht der planare Charakter des Graphen in Fullerenen verloren. Es ist möglich Fullerene als eine sphärisch zusammengelagerte Graphenschicht zu beschreiben, bei der die Kohlenstoffatome zwar noch einen trigonalen Bindungscharakter aufweisen,⁶ jedoch in ihren Bindungswinkeln eher an eine tetragonale Struktur erinnern. Ein weiteres Kohlenstoffallotrop sind CNTs. Die Struktur der CNTs lässt sich mit einer zylindrisch aufgerollten Graphenlage vergleichen, die am Strukturende durch eine Fulleren-Halbkugel abgeschlossen ist. Ähnlich wie beim Graphit, das aus mehreren aneinander angelagerten Graphenlagen besteht, können auch CNTs in ein- bzw. mehrwandiger Form vorliegen (*single walled CNT*, SWCNT und *multi walled CNT*, MWCNT). Der Abstand zwischen zwei CNT-Lagen beträgt, analog zu den Abständen in Graphit, 0,36 nm.^[54] Für die Beschreibung der CNTs wird die Kohlenstoffröhre meist in ihrer entrollten Form betrachtet. Hierbei ergeben sich unterschiedliche Eigenschaften in Abhängigkeit des Aufrollwinkels relativ zur Querschnittsachse der CNTs. Diese Abhängigkeit ist in Abb. 6.2.1 am Beispiel eines entrollten SWCNTs dargestellt, wobei zwischen *armchair*, *zigzag* und chiralen Aufrollwinkeln unterschieden wird.

⁶Bedingt durch ihre sphärische Form weisen Fullerene im Gegensatz zum Graphen keine hexagonale Struktur, sondern eine alternierende Gitterstruktur aus Penta- und Hexagonen auf.

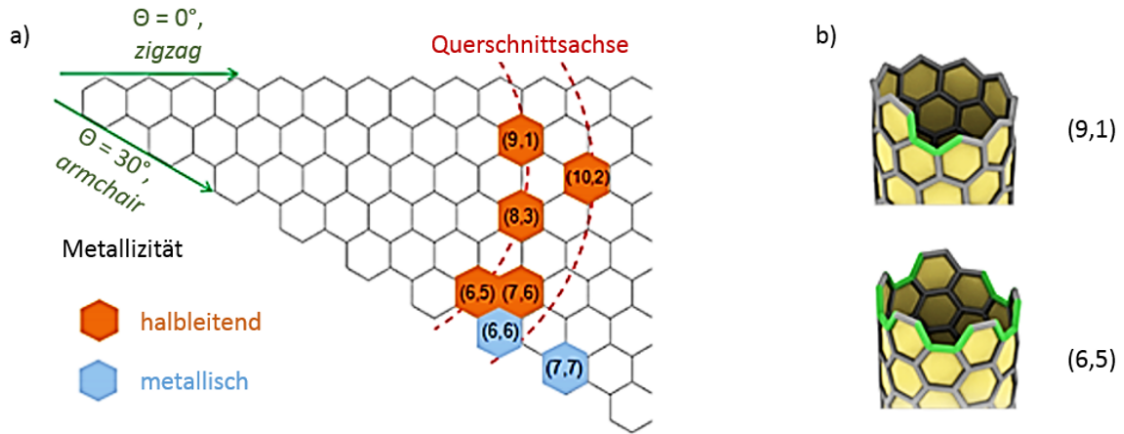


Abbildung 6.2.1: Schematischer Aufbau eines SWCNTs. a) Entrolltes Kohlenstoffgitter eines SWCNTs. b) Simulierter Aufbau zweier SWCNTs mit unterschiedlicher Chiralität. Adaptiert mit Erlaubnis^[55].

Abb. 6.2.1 a) zeigt einen SWCNT in entrollter Form. Der Aufrollwinkel θ definiert die Metallizität des CNTs. Die Orientierung des Winkels relativ zur Querschnittsachse wird durch den Vektor \mathbf{C}_h definiert. Dieser setzt sich aus den Vielfachen n und m der horizontalen (\mathbf{a}_1) und vertikalen (\mathbf{a}_2) Basisgittervektoren zusammen.

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (6.2.1)$$

Die Typzuordnung der CNTs wird über die Vielfachen der Basisgittervektoren (n, m) bestimmt. Für einen Aufrollwinkel von $\theta = 0^\circ$, also $(n, 0)$, liegt eine *zigzag*-Konfiguration vor und für einen Aufrollwinkel von $\theta = 30^\circ$, also $n = m$, eine *armchair*-Konfiguration vor. Aufrollwinkel zwischen 0 und 30° werden als chirale Konfiguration bezeichnet.^[56] Die Differenz der beiden Basisgittervektoren nimmt Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Nanoröhren.

$$n - m = 3q \quad (6.2.2)$$

Über den Wert q kann Rückschluss auf die Metallizität der CNTs erhalten werden, wobei sich für $q = \mathbb{Z}$ stets ein metallischer Charakter ergibt. Somit zeigen alle *armchair*-Konfigurationen sowie $1/3$ aller *zigzag*-Konfigurationen in alternierender Reihenfolge metallische Eigenschaften.^[54] Die durch den Aufrollwinkel beschriebene Metallizität der Nanoröhren ist jedoch ausschließlich für SWCNT zutreffend. Mehrwandige CNTs (MWCNT) zeigen stets metallische Leitfähigkeiten und weisen im Vergleich zu SWCNTs eine verminderte Reaktivität auf.^[57]

Die Reaktivität der CNTs wird maßgeblich durch zwei Faktoren beeinflusst.

Zum einen muss die Ausrichtung der Orbitale der einzelnen Kohlenstoffatome zueinander betrachtet werden. Die Kohlenstoffatome der CNTs liegen in sp^2 -Konfiguration vor. Sp^2 -Bindungen weisen typischerweise einen planaren Bindungswinkel (0° Auslenkung aus der Ebene) auf, was beispielsweise in einer Graphenschicht der Fall ist. Durch die zylindrische Form und die damit zusammenhängende Biegung der Kohlenstoffwand der CNTs weicht der Bindungswinkel jedoch vom Idealzustand ab und nimmt vermehrt einen Bindungswinkel ähnlich der sp^3 -Konfiguration ($19,5^\circ$ Auslenkung aus der Ebene) an, was eine weitere Bindungsbildung begünstigt. Für CNTs mit einem geringen Durchmesser, typischerweise SWCNTs, ist der Verdrehungswinkel der Bindungen besonders groß, was eine Erhöhung der Reaktivität zur Folge hat.^[58–60] Zum anderen muss die Ausbildung von Defekten in der Struktur der Nanoröhren betrachtet werden, wie beispielsweise Stone-Walls-Defekte. Dieser Defekt bezeichnet eine Anordnung aus zwei Fünf- und zwei Siebenringen und wird daher auch als 7-5-5-7-Defekt bezeichnet. Bei diesem Defekt ergibt sich eine lokale Änderung der Verdrehung der C-C-Bindungswinkel, wobei der Bindungswinkel zwischen den beiden Fünfringen maximal ist, was eine Additionsreaktion an diese Bindung stark begünstigt. Es wird davon ausgegangen, dass 1-3% aller Kohlenstoffatome innerhalb einer Nanoröhre an der Ausbildung eines Defekts beteiligt sind.^[61]

6.2.1 Synthese und Wachstumsmechanismus

Für die Synthese von Kohlenstoffnanoröhrchen finden typischerweise drei Prozesse Anwendung. Diese sind die Lichtbogenverdampfung, die Laser-Ablation und die chemische Gasphasenabscheidung (CVD). Bei der Lichtbogenverdampfung (arc-discharge / arc-evaporation) wird zwischen zwei sich gegenüberstehenden Graphit-Elektroden in einer Helium-Atmosphäre ein DC-Plasma (DC: *direct current*, Gleichstrom) gezündet. Die Entladung des Lichtbogens kann jedoch nur über wenige Minuten aufrechterhalten werden, was die Ausbeute an CNTs stark limitiert (ca. 20-100 mg/min).^[62] Für die Laser-Ablation wird ein Graphitsubstrat verwendet, welches meist mit Cobalt oder Nickel dotiert ist. Diese Metalldotierungen dienen als Katalysatoren für das Wachstum der Nanostrukturen. Durch Einwirken eines hochenergetischen Lasers wird das Substrat lokal verdampft. Die in diesem Prozess generierten CNTs werden in einem Inertgasstrom abtransportiert und scheiden sich schließlich an einem gekühlten Kupferkollektor ab. Bei

der Laser-Ablation können typischerweise Ausbeuten von ca. 25 mg/min erhalten werden. Sowohl die Lichtbogenverdampfung als auch die Laser-Ablation haben allerdings den Nachteil, dass die CNTs nicht am Substrat selbst erzeugt werden können, sondern zunächst in einem Rezipienten vorliegen und anschließend abtransportiert und gesammelt werden müssen. Die Synthese von CNTs an einem bestimmten Substrat oder Werkstück kann mittels CVD-Prozess realisiert werden. Zusätzlich zur direkten Verbindung zwischen CNTs und Substrat besteht die Möglichkeit, auf die entstehende CNT-Struktur Einfluss zu nehmen. Durch eine dichte homogene Katalysatorpackung ist es beispielsweise möglich, sich selbst stabilisierende CNTs, wie *CNT-forrests* oder *vertically aligned* CNTs (VACNTs), zu erhalten. Bei CVD-Prozessen wird eine Katalysatorschicht, meist aus Eisen-, Cobalt- oder Nickel-Partikeln, auf ein Trägermedium (oft Metalle, Silizium oder Quarzglas) aufgebracht und bei erhöhter Temperatur einem Reaktivgasstrom ausgesetzt. Abb. 6.2.2 zeigt den schematischen Aufbau einer CVD-Apparatur.

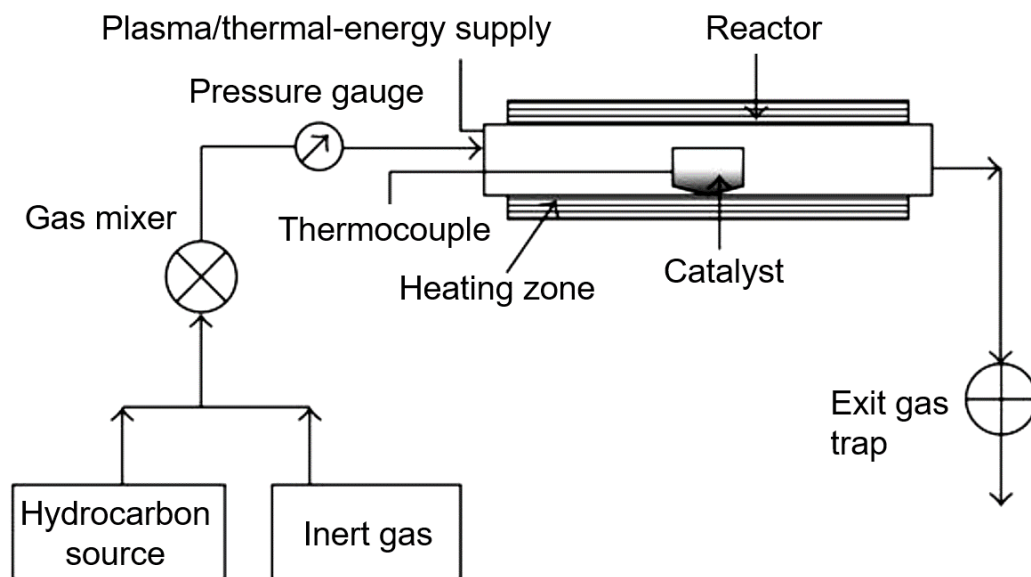


Abbildung 6.2.2: Schematischer Aufbau einer CVD-Apparatur für die CNT-Synthese. Adaptiert mit Erlaubnis^[63].

Als Reaktivgase werden Kohlenwasserstoffe verwendet, welche sich an den Katalysatorpartikeln anlagern, dissoziieren und schließlich im Partikel gelöst werden. Die Kohlenstofflöslichkeit ist ein entscheidender Faktor für die Nutzbarkeit eines Materials als Katalysator. In einer von DECK durchgeführten Studie zeigte sich, dass diese Löslichkeit für die Übergangsmetalle Eisen, Cobalt und Nickel mit

0.5-1.5 wt% gegeben ist. Andere untersuchte Metalle (Cr, Mn, Zn, Cd, Zr, La, V, Ti, Cu, Gd) weisen entweder eine zu geringe Kohlenstofflöslichkeit auf oder verlieren ihre katalytische Eigenschaft durch Carbidbildung.^[64] Neuere Studien zeigten jedoch, dass auch die Elemente Cu, Pt, Pd, Mn, Mo, Cr, Sn, Au, Mg und Al als Katalysatoren für die Ausbildung von SWCNTs, wenn auch nur in sehr geringem Maße, genutzt werden können.^[65] Es ist möglich, zunächst ungeeignet scheinende Elemente für die Stabilisierung der eigentlichen Katalysatoren zu verwenden. So finden beispielsweise auch Schichtsysteme aus Al-Fe-Mo^[66,67] oder Fe-Co-MgO^[68] Anwendung. Die zu den eigentlichen Katalysatoren beigemischten Elemente dienen als Kohlenstofffänger, wodurch die Bildung von amorphem Kohlenstoff im Hauptkatalysator (Vergiftung des Katalysators) minimiert wird. Durch die Verwendung sogenannter Sandwich-Katalysatorsysteme wie Al₂O₃/Fe/Al₂O₃ kann die Katalysatorschicht weiterhin stabilisiert werden. So verhindert die unter den Eisenpartikeln befindliche Schicht ein Einsinken der Katalysatoren in das Trägermaterial. Die aufliegende Schicht schützt vor Größenänderungen der Partikel während des Erhitzens bedingt durch Oswald-Reifungsprozesse.^[69] Ein weiterer Vorteil des CVD-Prozesses liegt in der potentiellen großtechnischen Ansatzgröße. Abhängig von der Größe der Ofenheizzone und den entsprechenden Katalysatorbedingungen können Ausbeuten im Maßstab von kg/h erhalten werden. Solche Großansätze neigen jedoch zu einem relativ hohen Maß an Verunreinigung (ca. 70% MWCNT, 30% andere Kohlenstoffspezies) und bedürfen daher oftmals anschließenden Aufreinigungsprozessen.^[70]

Der Wachstumsmechanismus der CNTs ist nach heutigem Stand noch nicht vollständig aufgeklärt. Ein gängiges Wachstumsmodell für SWCNTs, die mittels CVD bei Temperaturen von oberhalb 900 °C hergestellt werden, nimmt die Diffusion des Kohlenstoffs durch einen verflüssigten Katalysator an. Für mehrwandige CNTs, welche typischerweise bei Temperaturen zwischen 600 °C und 900 °C hergestellt werden, ist dieser Mechanismus jedoch unzureichend. Die Schmelzpunkte typischer Katalysatoren wie Eisen und Nickel liegen bei 1536 °C und 1453 °C. Auch unter der Berücksichtigung der verminderten Schmelztemperaturen auf der Nanoskala (Schmp. 10nm Fe-Partikel: 940 °C, Schmp. 10 nm Ni-Partikel: 1130 °C) wird die Schmelztemperatur der Katalysatoren nicht erreicht.^[71] Auch eine Verflüssigung über eine Übergangs-Carbidbildung kann ausgeschlossen werden, da die Schmelztemperaturen von Eisen- bzw. Nickelcarbiden in Hinblick auf die Reinelemente zwar verringert sind (1130 °C und 1326 °C), jedoch noch immer deutlich oberhalb der gängigen Synthesetemperatur für MWCNTs liegen. Im Gegensatz

zu der „Flüssigdiffusionstheorie“ wird der Wachstumsmechanismus für MWCNTs meist anhand einer Oberflächendiffusion im festen Katalysatorpartikel beschrieben. Hierbei wird der Wachstumsprozess meist in vier Schritte unterteilt. Im ersten Schritt findet die Adsorption der Kohlenwasserstoffgasmoleküle an der Oberfläche des Katalysatorpartikels statt. Der zweite Schritt beschreibt die Dissoziation der adsorbierten Moleküle unter der Freisetzung und dem Abtransport von Wasserstoff im Gasstrom und der Aufnahme des Kohlenstoffs durch den Katalysatorpartikel. Im dritten Schritt diffundiert die Kohlenstoffspezies entlang der Partikeloberfläche zu dem Ort, an dem im vierten Schritt die Nukleation und Einbettung des Kohlenstoffs in die wachsende Struktur stattfindet.^[72]

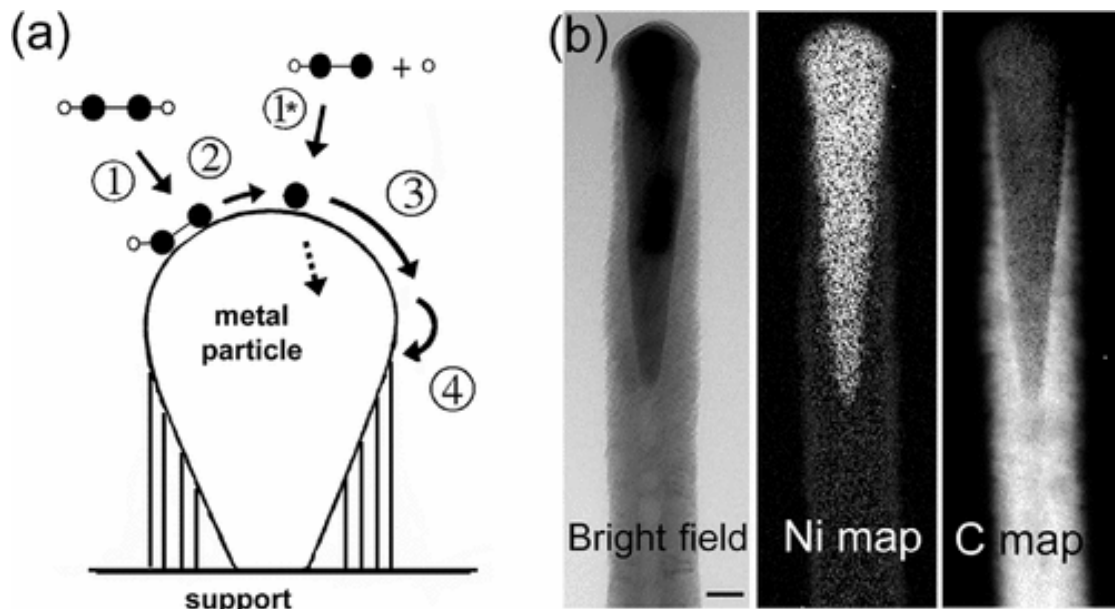


Abbildung 6.2.3: Wachstumsmechanismus von MWCNTs. a) Schematische Aufnahme und Nukleation eines Kohlenwasserstoffgases an einem Katalysatorpartikel mit den Teilschritten 1. Adsorption, 2. Dissoziation, 3. Diffusion und 4. Nukleation. b) Hellfeld-Aufnahme sowie *electron energy loss spectroscopy*-Aufnahmen von Nickel und Kohlenstoff bei 500 °C in einer MWCNT-Struktur. Die Skala beträgt 20 nm. Abgebildet mit Erlaubnis^[72].

Abhängig vom Ort der Nukleation, welcher maßgeblich durch die Oberflächenhaftung des Katalysators auf der Substratoberfläche bestimmt wird, kann zwischen zwei unterschiedlichen Wachstumsmechanismen, Wurzelwachstum (*bottom growth*) und Spitzenwachstum (*tip growth*), unterschieden werden, wobei sich die Begriffsbezeichnung auf den Ort der Katalysatoreinbettung im entstehenden CNT bezieht.^[71]

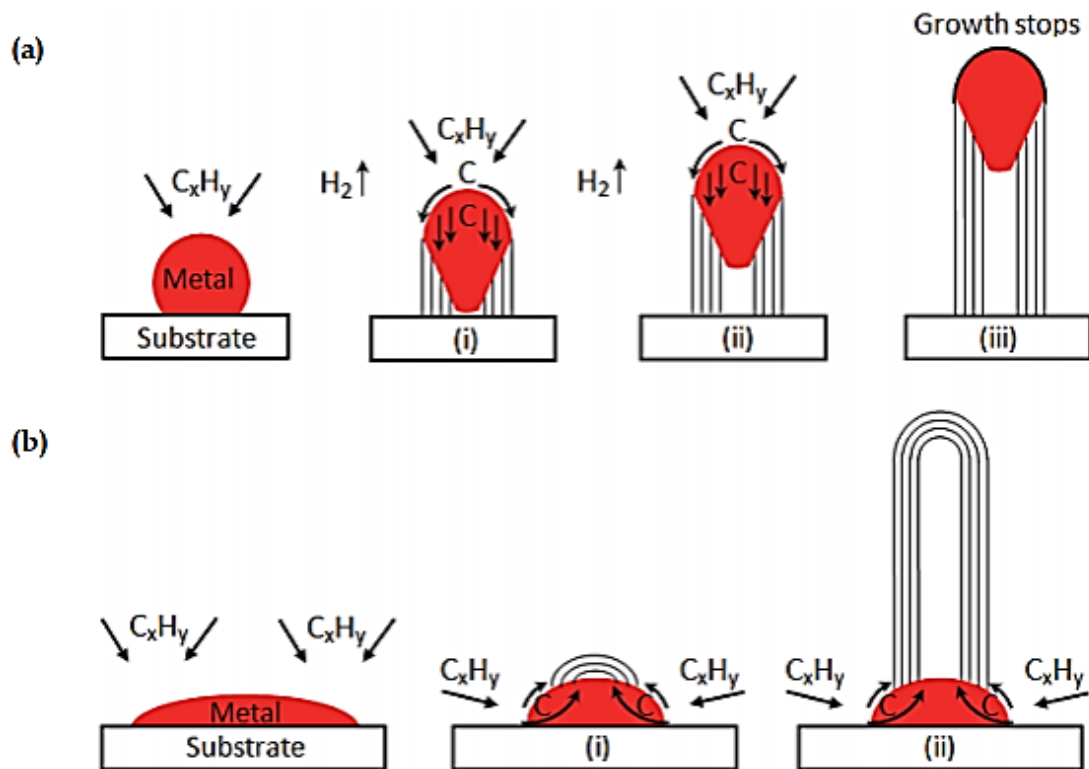


Abbildung 6.2.4: Schematische Darstellung von Wurzel- und Spitzenwachstum eines CNTs. a) zeigt den Mechanismus des Spitzenwachstums. Kohlenwasserstoffe adsorbieren an der Katalysatoroberfläche, wobei sie unter Freisetzung von Wasserstoff und Aufnahme von Kohlenstoff in den Katalysator dissoziieren. Der Kohlenstoff diffundiert zur Unterseite des Katalysators, wo er unter Anheben des Katalysators die CNT-Struktur ausbildet. b) zeigt den Mechanismus des Wurzelwachstums. Kohlenwasserstoffe werden analog zu a) in der Katalysatoroberfläche gelöst, wobei die Nukleation des CNTs, bedingt durch die gute Adsorption des Katalysators am Substrat, an der Oberseite des Katalysators stattfindet. In beiden Fällen erfolgt der Wachstumsabbruch bei einer vollständigen Sättigung des Katalysators mit amorphem Kohlenstoff.^{[73] 7}

Die Untersuchung von CNTs, die mittels *tip growth*-Wachstumsprozess gebildet werden, zeigt, dass der Partikel an der Spitze der Nanoröhre einer ständigen Strukturänderung unterliegt. Der Partikel alterniert zwischen einer sphärischen und einer in die Länge gezogenen Form. Dieses Verhalten legt eine Oberflächendiffusion des Kohlenstoffes entlang des Partikels nahe.^[74] Gelöster Kohlenstoff führt nicht in jedem Fall zur Ausbildung von CNTs. Lagert sich der Kohlenstoff in amorpher Form ab, ist keine Strukturausbildung möglich und der Katalysatorpartikel wird inaktiv. Dieser Prozess wird als „Vergiften“ des Katalysators bezeichnet. Dieser Vergiftung kann durch Einsatz eines wasserstoffhaltigen Trägergases (NH_3 oder H_2) entgegengewirkt werden. Die wasserstoffhaltige Komponente wird als „Ätzgas“ bezeichnet und unterbindet bzw. verlangsamt die Vergiftung des Katalysators durch amorphem Kohlenstoff.^[75,76] Eine weitere Möglichkeit, die Aktivität der

⁷Diese Abbildung benötigt gemäß der Richtlinien der CC BY-NC SA 3.0 keine Lizenz für ihre Darstellung.

Katalysatoren zu erhöhen und das Vergiften der Nanopartikel zu verhindern, ist das Einbringen von Wasserdampf im ppm-Bereich. Bei hohen Temperaturen wird an der Katalysatoroberfläche haftender amorpher Kohlenstoff oxidiert und abtransportiert. Kristalliner Kohlenstoff, also CNTs, hingegen, zeigt unter solchen Bedingungen auch bei Temperaturen von 950 °C noch keine Oxidationsneigung und verbleibt somit im System.^[77,78]

6.2.2 Eigenschaften

CNTs finden nach heutigem Stand der Technik meist Anwendung als Nanoadditiv für Polymere, Keramiken oder Metalle.^[79–81] Neben ihrer grundsätzlich sehr hohen mechanischen Zugkraft (100-fach größer als Stahl^[71]) sowie ihren bemerkenswerten elektrischen und thermischen Leitfähigkeiten ergeben sich durch ihre enorme Oberfläche sehr gute katalytische Einsatz- und Funktionalisierungsmöglichkeiten. Zusätzlich sorgt das große Aspektverhältnis der CNTs für eine Eigenschaftsanisotropie.

CNTs zählen zu den stabilsten bekannten Materialien. Speziell axial zu ihrer Struktur können Elastizitätsmodule von bis zu 1,8 TPa und Zugkräfte von 11–63 GPa erhalten werden, wobei sie in ihrer radialen Richtung einen eher weichen Charakter zeigen.^[82,83] Zusätzlich zeigen CNTs eine enorme Flexibilität und Biegestabilität, was ihre Anwendung als Dispergenten in elastischen Polymermischungen ermöglicht. Die mechanischen Eigenschaften der CNTs sind maßgeblich von ihrem Radius abhängig, wobei größere Radien die Stabilität erhöhen.^[84]

Die elektrischen Eigenschaften von CNTs können mit denen von Graphen verglichen werden. Da es sich bei CNTs allerdings um eindimensionale Strukturen handelt, sind deren Eigenschaften stark von dem Durchmesser und der Helizität der Nanoröhre abhängig. Im Allgemeinen zeigen CNTs einen geringen elektrischen Widerstand, der praktisch ausschließlich durch die Anzahl an Defekten in der Struktur beeinflusst wird. Diese Defekte können durch eine atomare Verunreinigung oder aber einer Unstetigkeit in der Kristallstruktur hervorgerufen werden und führen bei einer Kollision mit einem Elektron zu dessen Ablenkung.^[85] Weiterhin weisen CNTs eine sehr gute Strombelastbarkeit auf, die, wie in Kapitel 6.2 beschrieben, hauptsächlich aus dem Aufrollwinkel der Struktur hergeleitet werden kann. Dieses Verhalten resultiert aus einer Besonderheit in der Bandstruktur der CNTs. Die Struktur des CNTs ist dabei im entrollten Zustand zu betrachten, weshalb die sich ergebende Brillouin Zone mit der von Graphen vergleichbar ist (Abb. 6.2.5).

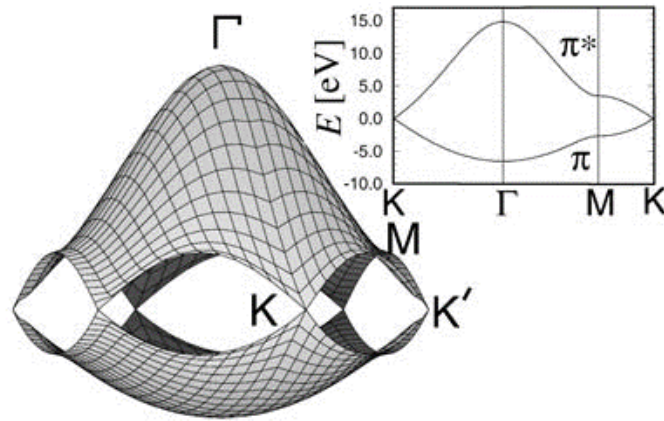


Abbildung 6.2.5: 2D Brillouin Zone in 2D Graphen. Energie-Dispersionsrelation des π und π^* Energiebandes in 2D Graphen. Das *inset* zeigt die Energiedispersion entlang der 2D-Symmetrieachse der Brillouin Zone.^{[86]8}

Wie in Abb. 6.2.5 erkennbar ist, weisen Leiter- und Valenzband grundsätzlich eine Bandlücke auf, berühren sich jedoch entlang sechs Positionen (*dirac cone*), was zu einer sogenannten 0-Energie Bandlücke führt. Entlang dieser Richtungen ist die elektrische Leitfähigkeit maximal (entlang der *zigzag*-Struktur), wobei sich in alle übrigen Richtungen ein halbleitender Charakter ergibt.^[86] Weiterhin kann über die Verwendung und Handhabung der Nanomaterialien Einfluss auf die tatsächliche Leitfähigkeit genommen werden. Beispielsweise zeigen gekrümmte CNTs, vor allem bei kleinen CNT-Radien, einen stark veränderten elektrischen Charakter. Durch Aggregation von CNTs kann die Leitfähigkeit weiterhin erhöht werden.^[87]

Kohlenstoffallotrope im Allgemeinen verfügen über eine enorme thermische Leitfähigkeit. So wurde Diamant, vor der Entdeckung von Graphen und CNTs, mit einer thermischen Leitfähigkeit von 3320 W/mK bei Raumtemperatur als das bestleitendste Material angenommen. Für MWCNTs ergeben sich mit 2000 W/mK - 3000 W/mK ähnliche und für SWCNTs mit 3000 W/mK - 6000 W/mK bis zu fast doppelt so hohe thermische Leitfähigkeiten.^[88] Die thermischen Eigenschaften der CNTs stehen in direkter Relation zu ihren strukturellen Beschaffenheiten. Ihre geringe Größe führt zu einer starken Abhängigkeit von Quanteneffekten wie der Ausbildung von Phononen. Trotz des metallischen Charakters mancher CNT-Strukturen wird die thermische Leitfähigkeit der Nanomaterialien primär durch die Ausbildung von Phononen dominiert.^[89–92] Analog zu der elektrischen Leitfähigkeit führen atomare oder strukturelle Defekte zu einer Verringerung der ther-

⁸Diese Abbildung benötigt gemäß der Richtlinien von Springer Nature keine Lizenz für ihre Darstellung.

schen Leitfähigkeit. Unterschiede im Leitfähigkeitscharakter ergeben sich jedoch in Hinblick auf Aggregationen oder Quervernetzungen von CNTs. Während die elektrische Leitfähigkeit durch eine Aggregation der Nanoröhren typischerweise erhöht wird, wird durch die Anlagerung der Strukturen die Ausbildung von Phononen gehemmt, was zu einer Verringerung der thermischen Leitfähigkeit führt.

Ein weiteres Materialcharakteristika liegt in der guten Lichtabsorption der CNTs, also der Anregung eines Elektrons aus dem Valenz- (VB) in das Leitungsband (*conduction*, CB) durch die Absorption eines Photons. Die Struktur der CNTs entspricht einem eindimensionalen Kristall, wodurch sich Besonderheiten in der Beschaffenheit der Bandstruktur des Materials ergeben. Anders als in dreidimensionalen Kristallen, bei denen Leitungsband und Valenzband eine kontinuierliche Zustandsdichte (*density of states*, DOS) aufweisen, ergeben sich für eindimensionale Kristalle näherungsweise diskrete Energieniveaus, welche als VAN-HOVE-Singularitäten bezeichnet werden. Die Energieabstände zwischen den VAN-HOVE-Singularitäten variieren für unterschiedliche CNT-Strukturen, weshalb sich andere Anregungsenergien für metallische und halbleitende CNTs ergeben. Die gezielte Anregung der Niveaus kann daher als Reinheits- bzw. Chiralitätsanalyse von CNT-Gemischen verwendet werden. Zusätzlich ergeben sich unterschiedliche Auswahlregeln in Abhängigkeit der Polarisation des Lichts relativ zur Ausrichtung der CNTs. In Abb. 6.2.6 sind die Bandstruktur und die möglichen Anregungen metallischer und halbleitender CNTs in Abhängigkeit zur Polarisation schematisch gegenübergestellt.

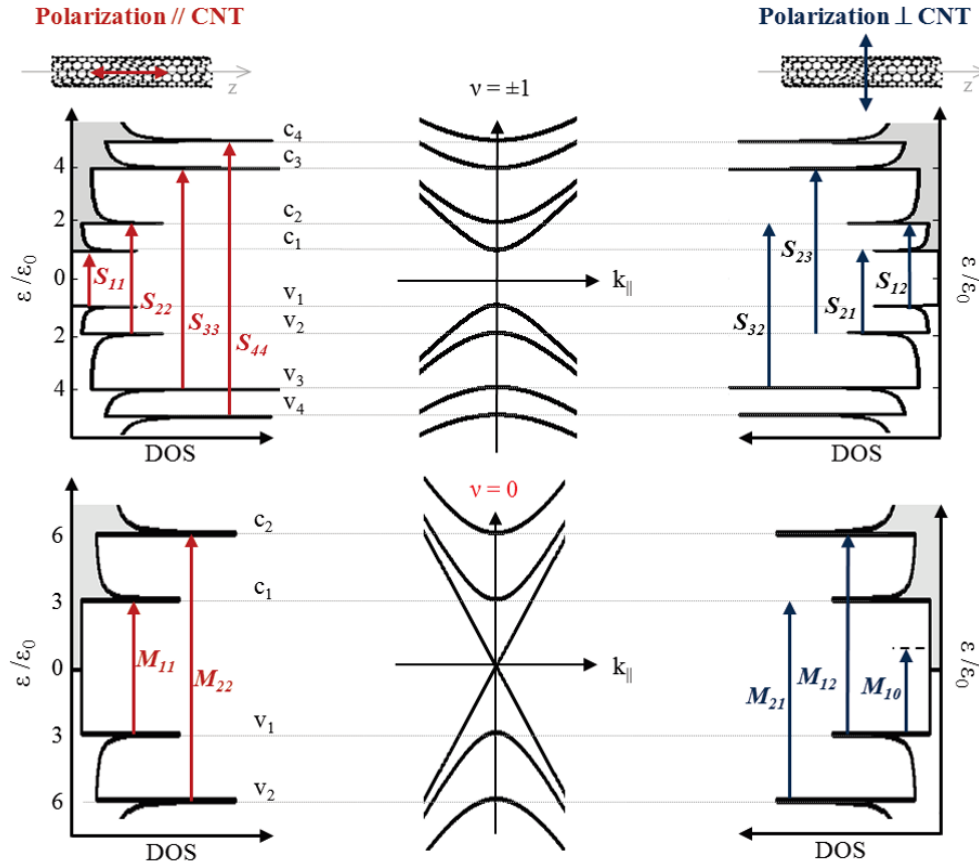


Abbildung 6.2.6: Bandstruktur eines SWCNTs. Der obere Teil der Abbildung zeigt die möglichen Anregungen für halbleitende, der untere die für metallische CNTs. Links und rechts sind die Anregungen für eine Polarisation parallel bzw. orthogonal zur Hauptachse der Nanoröhre dargestellt. Im mittleren Teil der Abbildung ist die Dispersionsrelation der DOS abgebildet.^{[93]9}

Abb. 6.2.6 zeigt die möglichen Übergänge zwischen den VAN-HOVE-Singularitäten des Valenz- (v) und Leitungsbandes (c). Die Energie zwischen den Übergängen ist in Vielfachen von $\varepsilon_0 = a_0\varphi_0/\sqrt{3}d$ angegeben (a_0 : Gitterkonstante, φ_0 : Kohlenstoff-Kohlenstoff-Interaktionsenergie / Transferintegral, d : Volumeneinheit). Durch Nullsetzen der Fermi-Energie ergeben sich nun für Energien im Leitungsband positive und für Energien im Valenzband negative Werte, wobei die Energie eines einzelnen Subbandes q durch Gleichung 6.2.3 bestimmt werden kann.

$$E_q^\pm = \pm \frac{a_0\varphi_0}{\sqrt{3}d} |3q - n - m| = \pm \varepsilon_0 |3q - n - m| \quad (6.2.3)$$

In Abhängigkeit der Basisgittervektoren (n und m) ergeben sich für halbleitende CNTs Übergänge von 1, 2, 4, 5... ε_0 und für metallische CNTs Übergänge von 3, 6... ε_0 .

⁹Diese Abbildung benötigt gemäß der Richtlinien der HAL keine Lizenz für ihre Darstellung.

7 Kumulative Ergebnisbeschreibung

Im Folgenden sollen die Forschungsergebnisse, die im Rahmen dieser Dissertation entstanden sind und vorab publiziert wurden, betrachtet sowie in einen thematischen Zusammenhang zueinander gesetzt werden. Der Kernpunkt der Untersuchungen liegt in der Generierung von Nanomaterialien an metallischen Grenzflächen, wobei die erhaltenen Ergebnisse in zwei Unterkategorien unterteilt werden können:

1. Direkte Synthese von Nanomaterialien mittels Lasereinwirkung
2. Indirekte Synthese von Nanomaterialien mittels Lasereinwirkung

Die Ergebnisdiskussion der direkten Synthese von Nanomaterialien mittels Lasereinwirkung konzentriert sich auf die unmittelbar nach der Laserbehandlung entstehenden Nanostrukturen an metallischen Oberflächen. Die Thematik der indirekten Synthese von Nanomaterialien mittels Lasereinwirkung beschäftigt sich mit der Weiterverarbeitung der erhaltenen Strukturen als Katalysatoren für das CNT-Wachstum sowie die Anwendbarkeit der entstehenden CNTs als Photoabsorber.

Alle in diesem Abschnitt angeführten Abbildungen stammen aus eigenen Publikationen. Es wurde für alle Abbildungen, sofern nötig, eine Erlaubnis zur Reproduktion eingeholt.

7.1 Direkte Synthese von Nanomaterialien mittels Lasereinwirkung

Die Erzeugung metallischer Leiterbahnen auf Siliziumoberflächen, beispielsweise für die Generierung von Mikrochips, wird nach heutigem Stand der Technik mittels Fotolithographie (*deep ultraviolet* Lithographie, DUV) oder *extrem ultravio-*

let Lithographie (EUV) realisiert. LIPSS bieten die potentielle Möglichkeit eines maskenlosen Konkurrenzprozesses für solche Anwendungen. In der vorliegenden Studie *Formation of Highly Ordered Platinum Nanowire Arrays on Silicon via Laser-Induced Self-Organisation* sind diesbezüglich die Miniaturisierbarkeit sowie potentielle Änderungen des Charakters der entstehenden LIPSS am Beispiel von Platin auf Silizium untersucht worden.

Die Bestrahlung von Platindünnschichten auf Silizium mittels eines Nanosekundenlasers¹ führt zur Ausbildung von orthogonal zur Laserpolarisation verlaufenden LIPSS mit einer Periodizität nahe der verwendeten Wellenlänge, was in Abb. 7.1.1 exemplarisch für eine Ursprungsschichtdicke von 2,2 nm Platin dargestellt ist. Der erhaltene Durchmesser² der Nanodrähte ist dabei annähernd konstant, wobei geringe Schwankungen mit minimalen Unstetigkeiten der ursprünglich aufgesputterten Schichtdicke erklärbar sind.

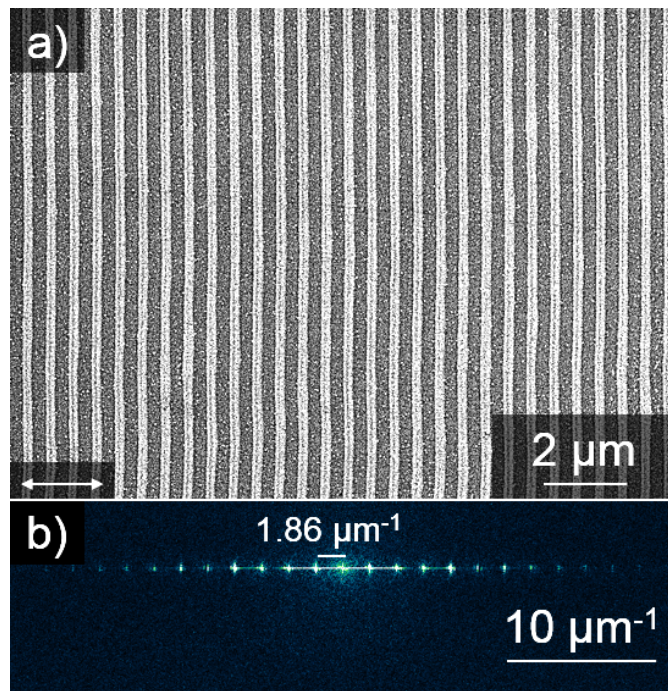


Abbildung 7.1.1: Pt-LIPSS auf Silizium. a) SEM-Aufnahme von Pt-LIPSS erzeugt auf einer 2,2 nm dicken Pt-Dünnschicht auf Silizium. Die Nanodrähte bilden sich orthogonal zur vorliegenden Laserpolarisation (weißer Doppelpfeil) aus. b) Fast-Fourier-Transformation (FFT) der in a) dargestellten LIPSS. Die Maxima zeigen einen Abstand von 1,86 µm, was einer Periodizität von 538 nm im Realraum entspricht.^[94]

Da LIPSS aus einer Umordnung der Materialoberfläche gebildet werden, wird für

¹Pulsdurchmesser im Fokus: 30 µm ($1/e^2$); Pulsfluenz: $\phi = 2,74 \text{ J cm}^{-2}$; Repetitionsrate $f = 50 \text{ KHz}$.

²Der in dieser Studie angeführte Durchmesser bezieht sich stets auf die zur Oberfläche planare Achse.

die sich ausbildende LIPSS-Breite die Ursprungsschichtdicke der aufgesputterten Pt-Schicht als maßgeblicher Einflussfaktor angeführt. Zur Untersuchung dieser Hypothese werden 15 unterschiedliche Platindünnschichten im Bereich von 0,3 nm - 4,3 nm auf Silizium aufgebracht und mittels Lasereinstrahlung strukturiert. In Abb. 7.1.2 sind die erhaltenen LIPSS für neun ausgewählte Schichtdicken dargestellt.

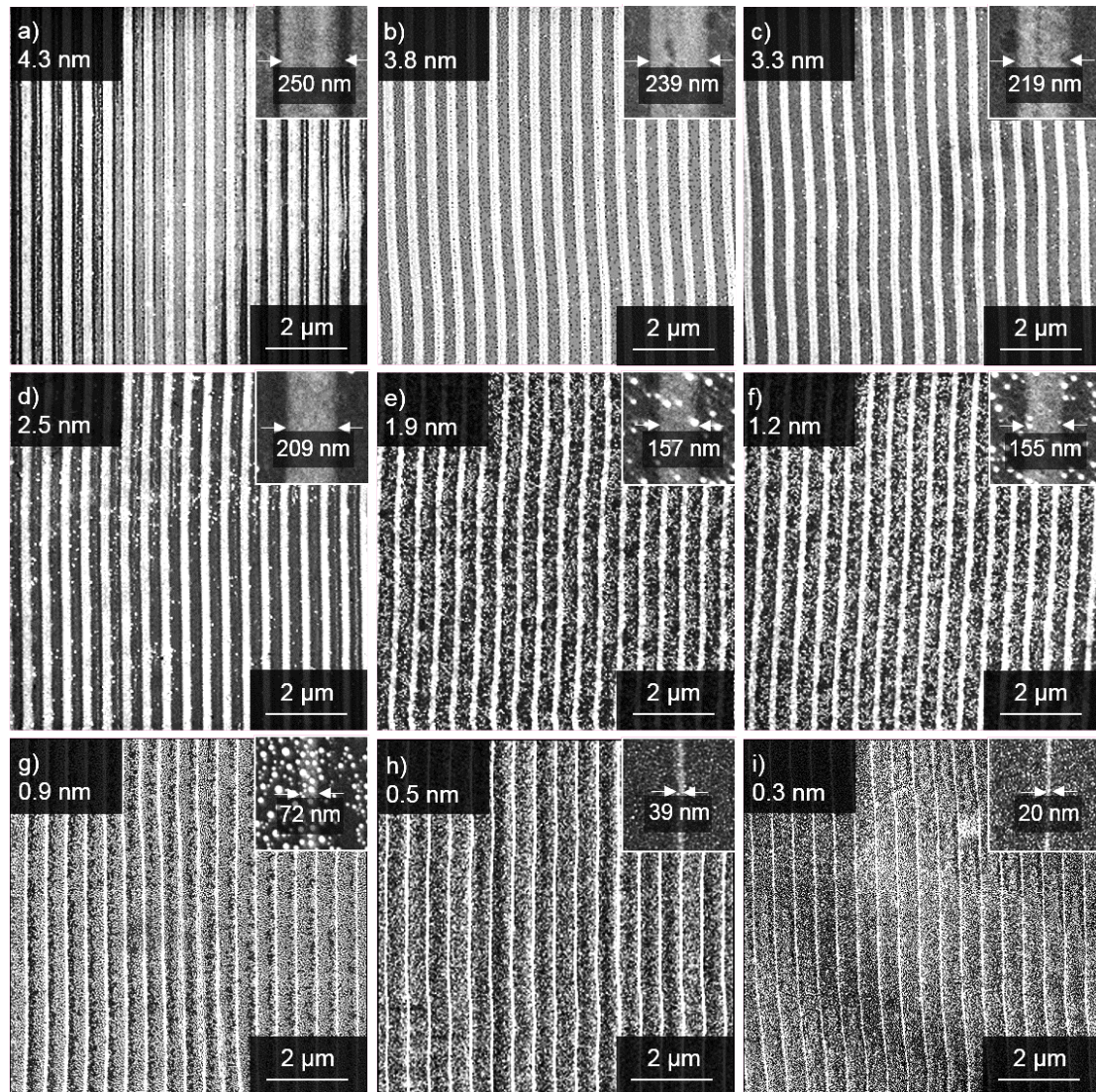


Abbildung 7.1.2: Pt-LIPSS auf Silizium bei Verwendung unterschiedlicher Ursprungsschichtdicken (*inset* oben links). Das *inset* oben rechts gibt jeweils eine Detailansicht der erhaltenen Strukturen sowie den gemittelten Durchmesser an. Die Ursprungsschichtdicken betragen für a) 4,3 nm, b) 3,8 nm, c) 3,3 nm, d) 2,5 nm, e) 1,9 nm, f) 1,2 nm, g) 0,9 nm, h) 0,5 nm und i) 0,3 nm.^[94]

In Abb. 7.1.2 ist zu erkennen, dass der erhaltene LIPSS-Durchmesser stark von der Ursprungsschichtdicke der Pt-Dünnschicht abhängt. So ergeben sich bei einer Ursprungsschichtdicke von 4,3 nm LIPSS mit einer Breite von 250 nm, wohingegen

sich bei einer Ursprungsschichtdicke von 0,3 nm LIPSS mit einem sehr geringen Durchmesser von 20 nm ausbilden.³ Der Zusammenhang zwischen der Ursprungsschichtdicke und dem resultierenden LIPSS-Durchmesser ist in Abb. 7.1.3a dargestellt. Für geringe Ursprungsschichtdicken (0,3 nm - 2,2 nm) kann eine direkte Abhängigkeit zu den erhaltenen LIPSS-Durchmessern beobachtet werden, wohingegen nur geringe Breitenzunahmen bei höheren Ursprungsschichtdicken (2,2 nm - 4,2 nm) zu beobachten sind. Hieraus lässt sich eine Selbstlimitation der maximalen Durchmesser der LIPSS folgern, über welche in einer Querschnittsanalyse Aufschluss erhalten werden kann (Abb. 7.1.3b).

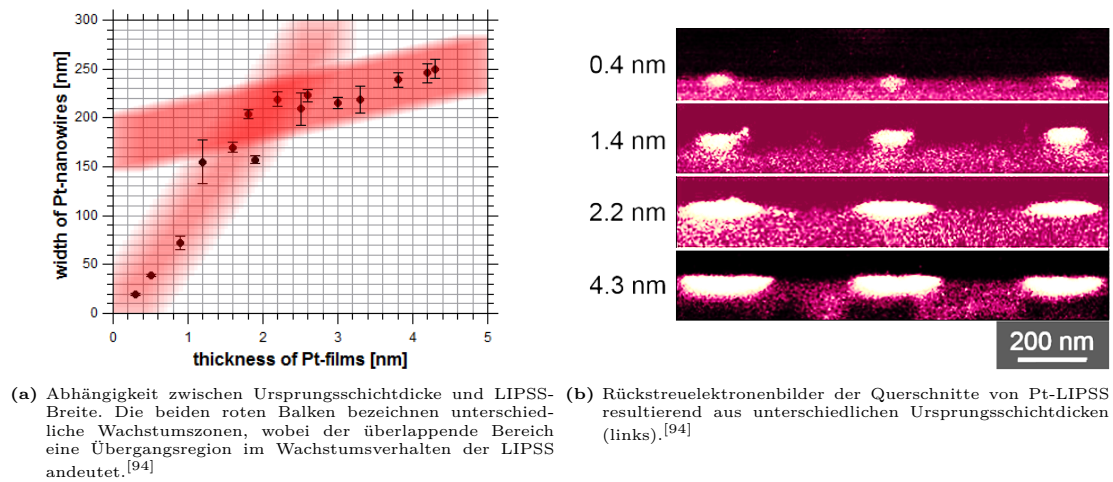


Abbildung 7.1.3: Abhängigkeit des LIPSS-Durchmessers von der Ursprungsschichtdicke.

Mit steigender Ursprungsschichtdicke verändert sich das Wachstumsverhalten der LIPSS, was sich durch ein Einsinken der Nanodrähte in das Substrat äußert. Für dünnere Pt-Ursprungsschichtdicken hingegen bilden sich die LIPSS primär oberhalb der Substratoberfläche, was eine Interaktion (Legierung) zwischen LIPSS und Substrat erst ab dem Überschreiten einer kritischen LIPSS-Dicke andeutet. Für Platin wird diese kritische Nanodrahtdicke bei einer Ursprungsschichtdicke von etwa 2 nm erreicht.

Für die Bildung von LIPSS wird oftmals eine durch den Laser eingebrachte inhomogene Energieverteilung angenommen, welche sich wiederum in einem alternierenden Auftreten von relativen Warm- und Kaltzonen äußert, wobei eine Migration des Oberflächenmaterials hingehend zur Kaltzone angenommen werden kann. *Scanning transmission electron microscopy*-Aufnahmen (STEM)

³Die erhaltenen Durchmesser bezeichnen den Mittelwert aus 10 Breiten-Messwerten.

der Probenquerschnitte zeigen, dass die durch den Laserprozess eingebrachte Energie die Kristallstruktur des Siliziums zerstört, wodurch sich eine amorphe Schicht ausbildet. Diese Schicht weist direkt unterhalb der Nanodrähte eine minimale Dicke auf, was die Diffusionsneigung des zu strukturierenden Materials hingehend zum Ort der niedrigeren Energieeinwirkung nahelegt. In Abb. 7.1.4 ist der Querschnitt eines einzelnen Pt-Nanodrahtes dargestellt.

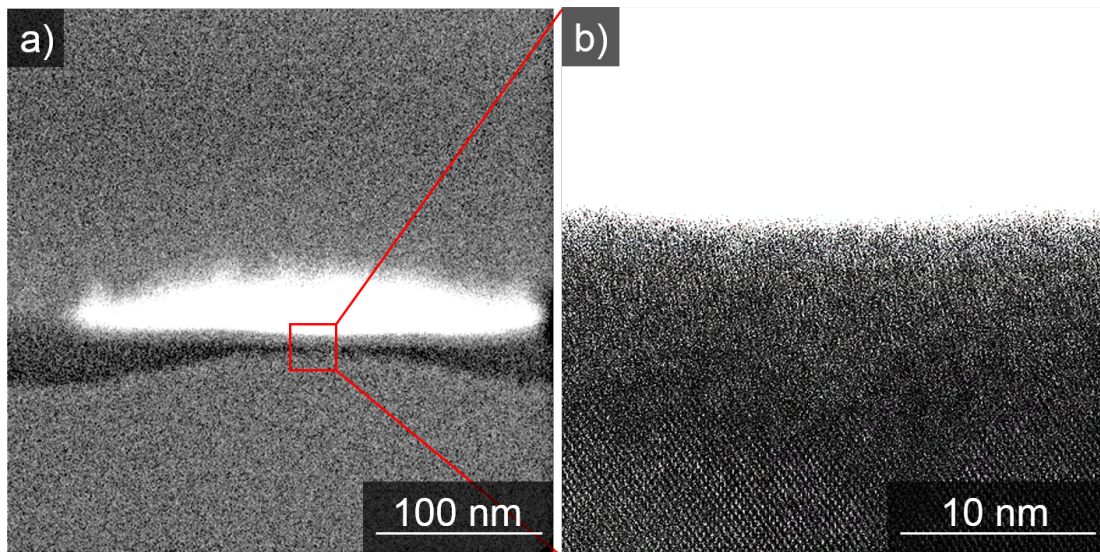


Abbildung 7.1.4: TEM-Aufnahme des Querschnitts eines einzelnen Pt-Nanodrahtes. a) Die dunklen Zonen unterhalb des Nanodrahtes zeigen amorphes, die hellen Zonen kristallines Silizium. b) Nahaufnahme des erhaltenen Nanodrahtes. Im unteren Bildbereich kann die kristalline Struktur des Siliziums erkannt werden.^[94]

Die Energieabsorption der Oberfläche führt zu einem Verflüssigen oder sogar einem Verdampfen der metallischen Oberflächenschicht. Das rapide Abkühlen der Oberfläche nach der Lasereinwirkung führt zu einer Legierung fernab des thermischen Gleichgewichtes (unterkühlte Schmelze), wobei die Ursprungsschichtdicke im proportionalen Verhältnis zur erhaltenen LIPSS-Breite steht. Dieser Zusammenhang ändert sich, sobald eine kritische Ursprungsschichtdicke überschritten wird. So werden bei einer Ursprungsschichtdicke von 4,3 nm LIPSS mit einer Breite von 250 nm erhalten, wobei sich bei 5,7 nm dicken Ursprungsschichtdicken lediglich LIPSS mit einem Durchmesser von 149 nm bilden. Die photothermische Einkopplung führt bei dickeren Schichten zu einer Plasmaentstehung nahe der Oberfläche, einhergehend mit der Verdampfung der Oberflächenregion, was zu einer Verringerung der tatsächlichen Schichtdicke und somit zu einer Verringerung der entstehenden LIPSS-Breite führt.

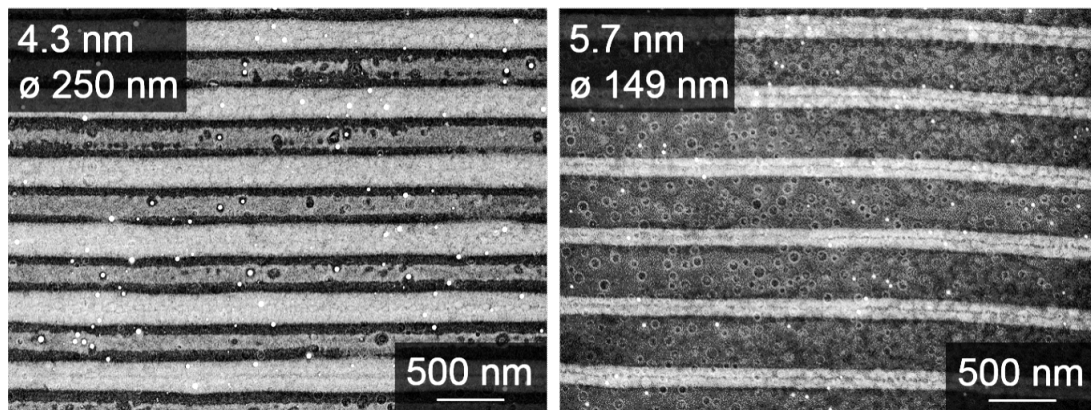


Abbildung 7.1.5: Kritische Ursprungsschichtdicke für die Pt-LIPSS-Entstehung auf Silizium. a) zeigt LIPSS, welche aus einer Schichtdicke von 4,3 nm Pt und b) LIPSS, welche aus einer Schichtdicke von 5,7 nm-Platin entstehen. Trotz der Zunahme der Ursprungsschichtdicke sinkt der erhaltene LIPSS-Durchmesser, was auf Ablationsprozesse bei der Bestrahlung dickerer Schichtdicken zurückzuführen ist.^[94]

Zusammenfassung

Die für die LIPSS-Erzeugung gewählte Ursprungsschichtdicke hat großen Einfluss auf die entstehende Nanodrahtbreite, wobei für geringe Schichtdicken von bis zu etwa 2 nm zunächst eine Bildung der LIPSS oberhalb der Oberflächenregion festgestellt werden kann. Dieses Verhalten ändert sich, sobald eine Schichtdicke von etwa 2 nm überschritten wird, was ein zusätzliches Einsinken der Nanodrähte in das Substrat zur Folge hat. Der hohe Energieeintrag durch den Laser führt zu einer Amorphisierung der Oberflächenregion des Siliziums. Dabei ist die Dicke der amorphen Schicht direkt unterhalb der Pt-Nanodrähte am geringsten, was eine Bildung der LIPSS im Bereich der geringsten Energieeinkopplung und somit in einer relativen Kaltzone nahelegt. Beim Überschreiten einer kritischen Ursprungsschichtdicke treten zusätzlich Materialverlusteffekte, bedingt durch Plasmabildung, einhergehend mit der Verdampfung der Metallschicht, auf, was wiederum in einer Verringerung der Pt-LIPSS-Breite resultiert.

7.2 Indirekte Synthese von Nanomaterialien mittels Lasereinwirkung

Für die indirekte Synthese von Nanomaterialien mittels Lasereinwirkung wird zunächst eine Modifikation der Oberflächen hingehend zu partikulären Strukturen vorkommen, welche fortan als Katalysatoren verwendet werden. Durch die Synthese von CNTs an Oberflächen ergibt sich eine Vielzahl an potentiellen Anwendungsmöglichkeiten, beispielsweise als Absorber, Sensor oder für die Oberflächenveredelung durch Reibungsreduktion. CVD-Prozesse⁴ bieten eine ideale Synthesemöglichkeit für CNTs in direktem Kontakt zu Oberflächen und besitzen durch den Einsatz reduktiver Gase die Möglichkeit, durch die Laserstrukturierung oxidierte Oberflächen zu reduzieren, sodass das metallische Katalysepotential freigelegt werden kann. Als Katalysatorsubstrat wird in dieser Studie Edelstahl (EN AW 1.4301) verwendet, da dieser zum einen zu einem Großteil aus als Katalysator geeignetem Eisen besteht und zum anderen ein gängiges und leicht zu bearbeitendes Material ist, das für potentielle Anwendungen leicht zu jedweder Form oder Struktur bearbeitet werden kann. Die Struktur der erhaltenen CNTs hängt maßgeblich von der Beschaffenheit der ihnen zugrunde liegenden Katalysatorschicht ab, die durch die Wahl der Laserparameter präzise kontrolliert werden kann. Hierbei kommt es in Abhängigkeit der einwirkenden Energie zum Entnetzen der Oberflächenschicht. Die dabei entstehenden Strukturen reichen von einer planaren lose gepackten Partikelschicht bis hin zu einem kompletten Aufbrechen der Oberflächenschicht, hingehend zu sogenannten *cauliflower*-Strukturen. Abb. 7.2.1 zeigt den groben Verlauf einer fortlaufenden Oberflächenentnetzung sowie die Abhängigkeit der zugrundeliegenden DCs.

⁴Die in dieser Studie verwendeten Ofenbedingungen sind: $T = 750\text{ °C}$, Heizrate: 16 °C/min , Gasfluss: Hydrostar 10: 100 L/h + Ethylen: 6 L/h (für 10 min).

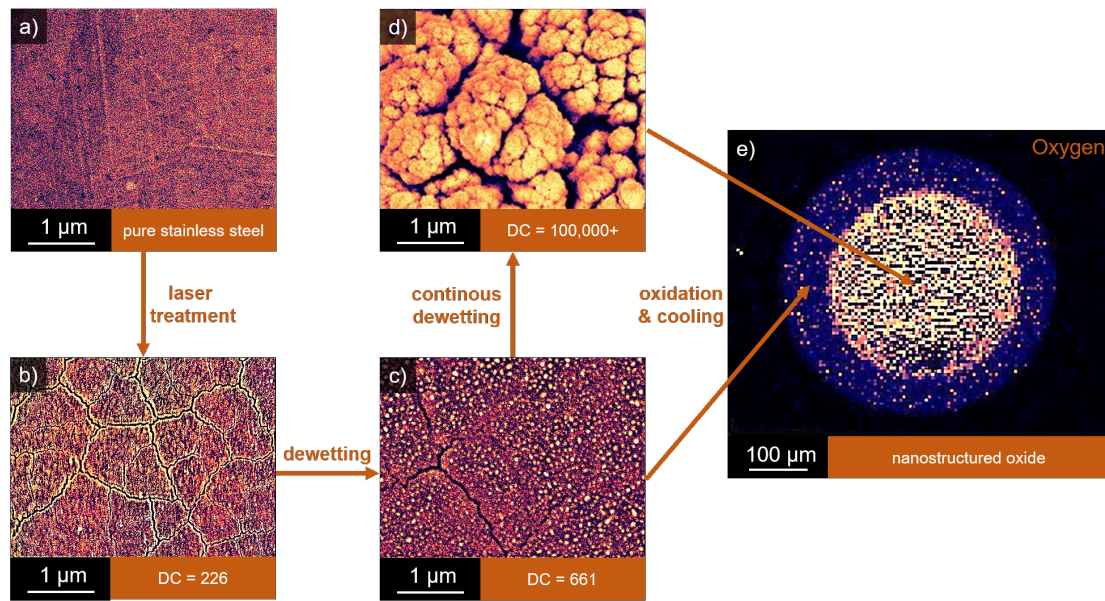


Abbildung 7.2.1: Entnetzungsprozess einer Edelstahloberfläche in Abhängigkeit der zugrundeliegenden DCs. Mit steigender DC-Zahl bricht die Oberfläche zunehmend auf. Die mögliche Oberflächenstruktur erstreckt sich dabei von einem lose gepackten Partikelfeld bis hin zu *cauliflower*-Strukturen.^[95]

Die Kontrolle der einwirkenden Energie wird in dieser Studie primär über die Anzahl an einwirkenden Laserpulsen⁵ vorgenommen, wobei für jeden Laserpuls ein Entnetzungszyklus (*dewetting cycle*, DC) der Oberflächenschicht angenommen wird. Bei einer DC-Anzahl von 226 beginnt die geschlossene Oberflächenschicht aufzubrechen, wobei sich polygonale Platten ausbilden. Bei einer Erhöhung auf DC = 661 ist die Entnetzung der Oberfläche vollständig zu einem Partikelfeld fortgeschritten. Durch Verwendung einer sehr hohen DC-Anzahl von DC = 100000+ ist die vormalige Oberflächenstruktur komplett zerstört, wobei sich *cauliflower*-Strukturen ausbilden.

Die Wahl der Oberflächenmorphologie hat direkten Einfluss auf die sich bildenden CNTs. So kann die entstehende Struktur sowie die CNT-Dichte durch die Beschaffenheit der erzeugten Katalysatorschicht kontrolliert werden. In Abb. 7.2.2 sind bei unterschiedlicher Anzahl an DCs erhaltene CNT-Felder dargestellt.

⁵Wenn nicht anders angegeben sind die verwendeten Laserparameter: Pulsfluenz: $\varphi = 0,34 \text{ J/cm}^2$, Repetitionsrate: $f = 50 \text{ KHz}$, Pulsdurchmesser: 100 µm .

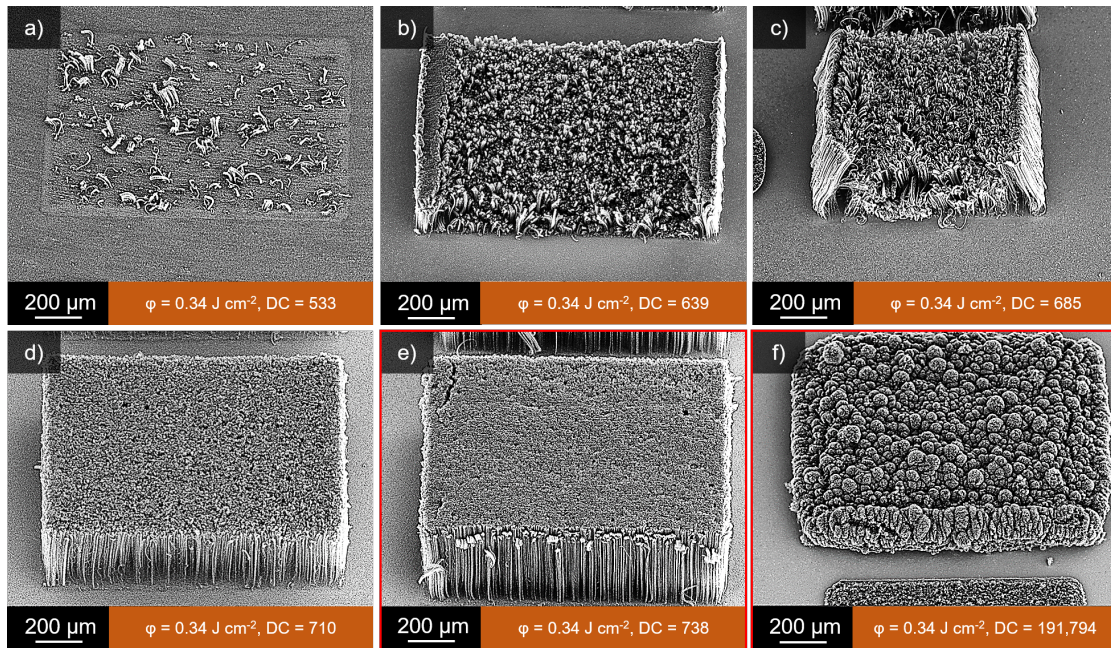


Abbildung 7.2.2: CNT-Wachstum auf unterschiedlich dicht gepackten Katalysatorfeldern. Die Dichte sowie die Struktur der Oberflächenpartikel wird lediglich über die Anzahl an einwirkenden DCs bestimmt. Die roten Kästen bezeichnen die im weiteren Verlauf der Studie genauer analysierten Wachstumsbedingungen.^[95]

Bei einer DC-Anzahl von 533 reicht die entstehende Oberflächenmorphologie gerade aus, um den Beginn des CNT-Wachstumsprozesses zu initiieren. Das Wachstum der CNTs ist jedoch nicht flächendeckend. Vielmehr werden bei diesen Bedingungen einzelne CNT-Bündel mit geringer Dichte identifiziert. Mit steigender DC-Zahl steigt auch die Anzahl der zur Verfügung stehenden Katalysatoren und damit die Dichte an CNTs. Bei 639 DCs ist bereits ein vollständiger Bewuchs der Oberfläche mit CNTs festzustellen, wobei das Wachstum noch keine geordnete Form aufweist. Wird die Anzahl der DCs auf einen Wert von 685 erhöht, ist die Dichte der entstehenden CNTs ausreichend, um eine erste Stabilisation der Struktur zu erhalten. Auch wenn noch keine einheitliche Höhe des Feldes festzustellen ist, beginnen die CNTs sich gegenseitig zu stabilisieren und in eine vertikale Ausrichtung zu bringen. Bei 710 DCs ist die vertikale Stabilisierung der CNTs weitestgehend erreicht. Dabei zeigt die Spitzenregion der CNTs noch eine leicht lückenhafte Struktur, welche bei 738 DCs weitestgehend verschwunden ist. Zusätzlich ist die Länge der CNTs bei einer DC-Zahl von 738 µm mit $\sim 500 \text{ µm}$ maximal. Eine drastische Erhöhung auf 191.794 DCs hingegen führt zu einer Zersörung der vertikalen CNT-Struktur. Dieses Phänomen hängt mit der bereits erwähnten Morphologie der Oberfläche zusammen. Bei hohen DC-Zahlen zerfällt die näherungsweise planare Oberflächenstruktur, wodurch auch die resultierenden CNTs in ein chaotisches

Wachstum übergehen. Die daraus entstehenden Strukturen werden fortan als *cauliflower*-CNTs (CF-CNTs) bezeichnet. Zusätzlich zur Struktur der entstehenden CNTs ist auch die Länge der Nanoröhren von der DC-Zahl bzw. der zugrundeliegenden Katalysatorpartikeldichte abhängig. Abb. 7.2.3 stellt diesen Zusammenhang graphisch dar.

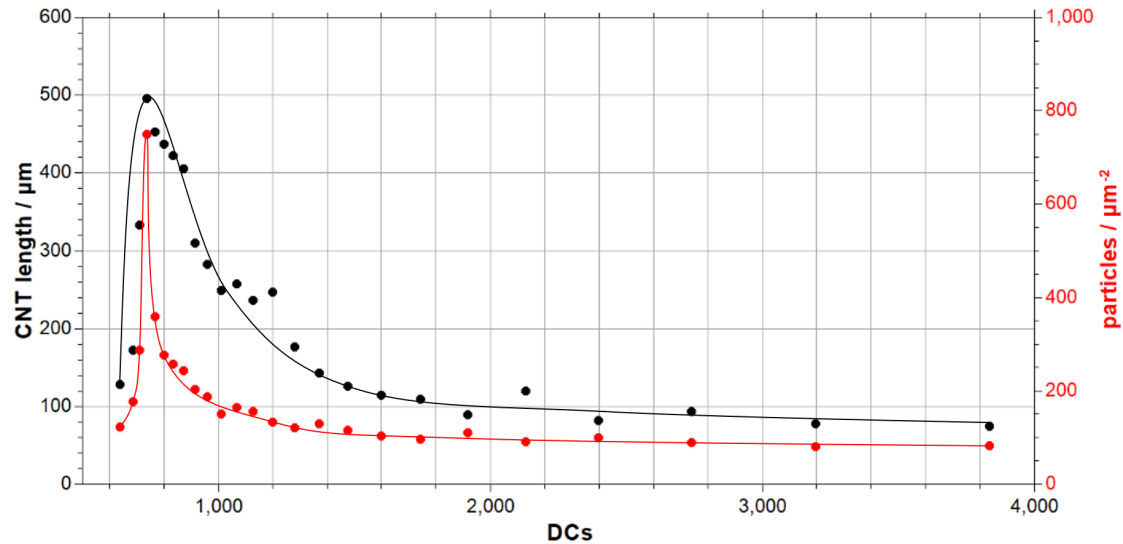


Abbildung 7.2.3: Zusammenhang zwischen CNT-Länge und der Anzahl an DCs.^[95]

Abb. 7.2.3 zeigt die Abhängigkeit der entstehenden Partikeldichte und CNT-Länge von der verwendeten DC-Anzahl. Es zeigt sich, dass beide, die CNT-Länge und die Partikeldichte, bei einer DC-Zahl von 738 ein scharfes Maximum aufweisen. Die hohe Partikeldichte führt zu einer guten Stabilisation der CNTs sowie zu einer optimalen Kohlenstoffeinbindung in Relation zum verwendeten Gasstrom, was in einer maximalen Länge der Nanoröhren resultiert. Ein Abweichen vom optimalen DC-Wert führt zu einem rapiden Abfall der Partikeldichte sowie einer, wenn auch nicht ganz so rapiden Verringerung der CNT-Länge bis hin zu einem näherungsweise konstanten Wert von 60 Partikeln/ μm und einer CNT-Länge von knapp unter 100 μm . Wird eine DC-Zahl von 4000 überschritten, beginnt sich die Oberfläche hingehend zu *cauliflower*-Strukturen zu zersetzen, weshalb die vertikale Ordnung der CNTs verloren geht und die Länge nicht mehr eindeutig bestimmt werden kann.

Neben der grundsätzlichen Struktur weisen auch die Kohlenstoffspezies an sich Unterschiede in ihrer Beschaffenheit auf. Abb. 7.2.4 zeigt TEM-Aufnahmen von VACNTs und CF-CNTs im direkten Vergleich.

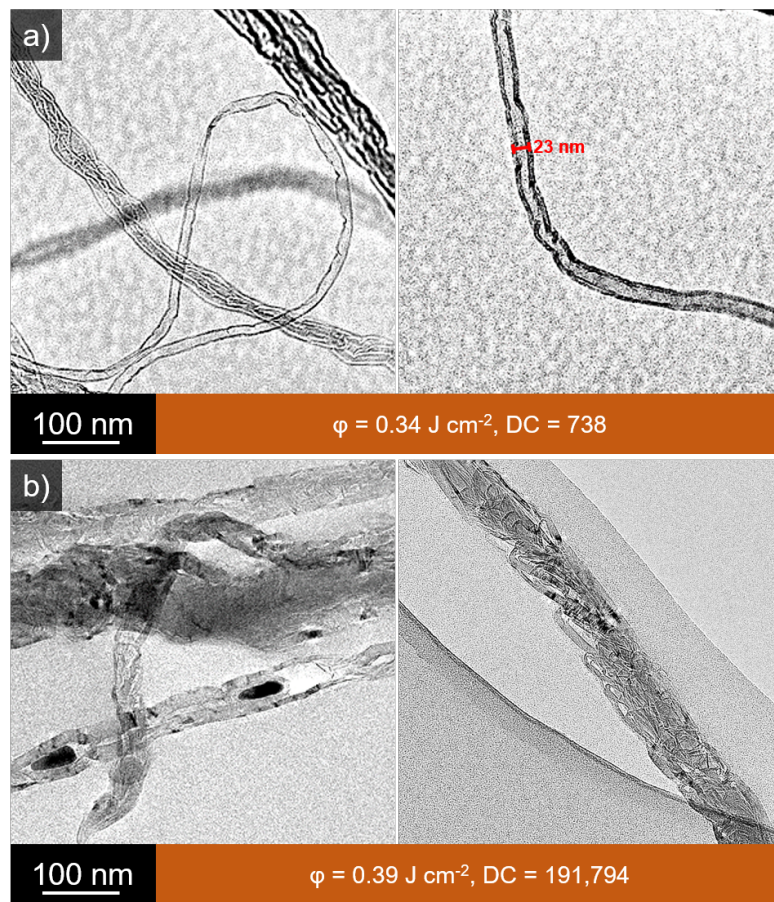


Abbildung 7.2.4: TEM-Aufnahmen von VACNTs, a) und CF-CNTs, b), im Vergleich.^[95]

Abb. 7.2.4a zeigt die Struktur der erhaltenen VACNTs. Hierbei ergibt sich das für CNTs typische Bild einer inneren Röhren- und einer äußeren Wandregion. Der Durchmesser der CNTs beträgt im Mittel 23 nm, was auch der Katalysatorpartikelgröße unter diesen Bedingungen entspricht. Für die in 7.2.4b abgebildeten CF-CNTs zeigen sich zwei unterschiedliche Strukturen. Im linken Bild ist eine CNT-Struktur mit eindeutigem Röhren-Wand-Charakter identifizierbar. Im Gegensatz zu den in a) gezeigten CNTs sind jedoch eingebettete Katalysatorpartikel erkennbar, die von einem Einbinden der Oberflächenregion in die Kohlenstoffstrukturen ausgehen lassen. In b) können zusätzlich *carbon nanofibers* (CNF) identifiziert werden. Diese sind ähnlich wie CNTs aus graphitähnlichen Strukturen aufgebaut, jedoch zeigen sie nicht den für CNTs typischen Wandcharakter, sondern sind aus gewinkelt gestapelten Graphenschichten aufgebaut. Das Aufkommen der unterschiedlichen Kohlenstoffspezies hängt mit der Struktur der Oberfläche zusammen. Diese besteht aus unterschiedlich großen katalytisch aktiven Strukturen, wobei Katalysatoren über 60 nm typischerweise zu einem CNF- und Katalysato-

ren unter 60 nm zu einem CNT-Wachstum führen.^{[96]6} Ein weiterer Unterschied der sich ergebenden Strukturen besteht in der Adhäsion der Katalysatorpartikel an der Oberfläche des Edelstahlsubstrats. Während bei VACNTs der Großteil der Katalysatoren an der Oberfläche verbleibt, zeigen CF-CNTs eine starke Neigung, Katalysatoren oder ganze Katalysatorcluster mitzutransportieren. Abb. 7.2.5 zeigt SEM-Aufnahmen von CF-CNTs, bei denen die Kohlenstoffspezies in grün und metallische Spezies in rot/gelb dargestellt sind.

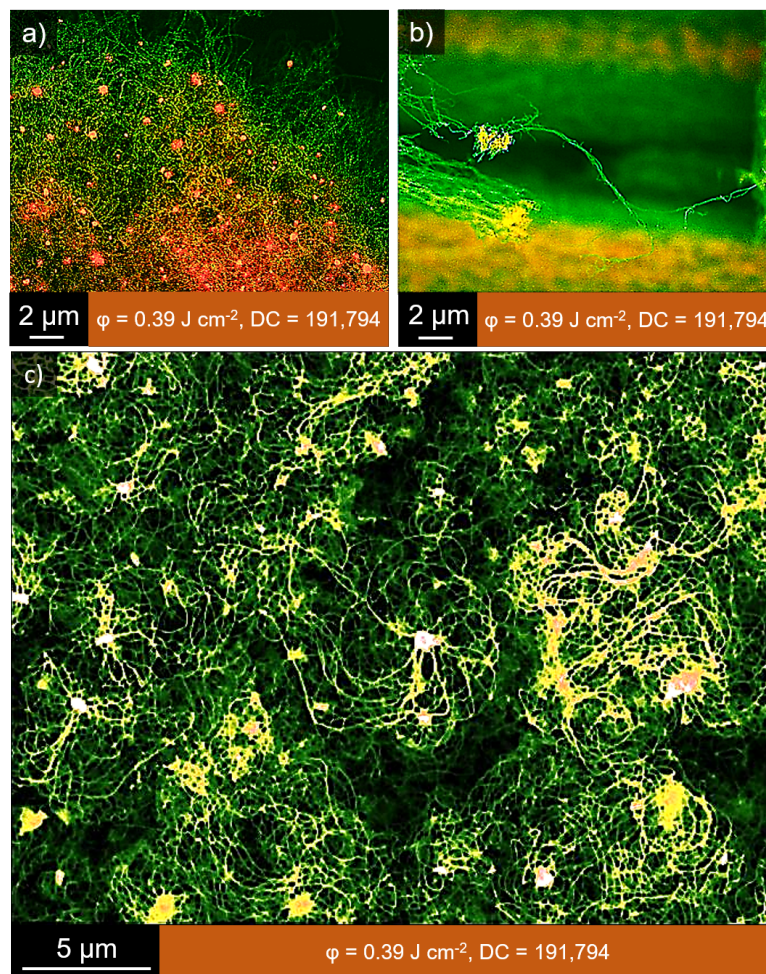


Abbildung 7.2.5: SEM-Aufnahmen von CF-CNTs. Kohlenstoffspezies sind in grün und metallische Spezies in rot/gelb dargestellt. Bei a) und b) handelt es sich um Überlagerungen von Sekundärelektronen- (SE) und Rückstreuelektronenbild (BSE). c) zeigt eine SE-Aufnahme.^[95]

Abb. 7.2.5 zeigt das Metallaufkommen innerhalb der gewachsenen CF-CNT-Strukturen. In a) ist die Spitzenregion der Struktur abgebildet. Zusätzlich zu den CNTs (grün) ist eine Vielzahl an metallischen Partikeln (rot) zu erkennen,

⁶Trotz der zwei vorhandenen Kohlenstoffspezies werden die unter diesen Umständen erhaltenen Kohlenstoffspezies aus Gründen der Konsistenz weiterhin als CF-CNTs bezeichnet.

was ein Abheben der Katalysatoren von der Edelstahloberfläche nahelegt. In b) zeigt sich ein von CNTs beim Wachstum mittransportierter Katalysatorcluster (gelb). Durch das chaotische Wachstum bilden sich ineinander verwundene CNTs, die ganze Katalysatorregionen umschlingen und während des Wachstumsprozesses anheben. Diese Katalysatoren verbleiben aktiv, wobei sie das Wachstum neuer Kohlenstoffstrukturen katalysieren (c), was die chaotische Wachstumsstruktur weiterhin verstärkt. Die Menge der mitgetragenen Katalysatorspezies ist abhängig vom Grad der Oberflächenzerstörung während des Laserprozesses. Abb. 7.2.6 zeigt thermogravimetrische Analysen (TGA) von CF-CNTs, welche bei unterschiedlich starken Pulsfluenzen, jedoch gleicher Anzahl an DCs, erhalten wurden sowie eine Analyse der VACNTs.

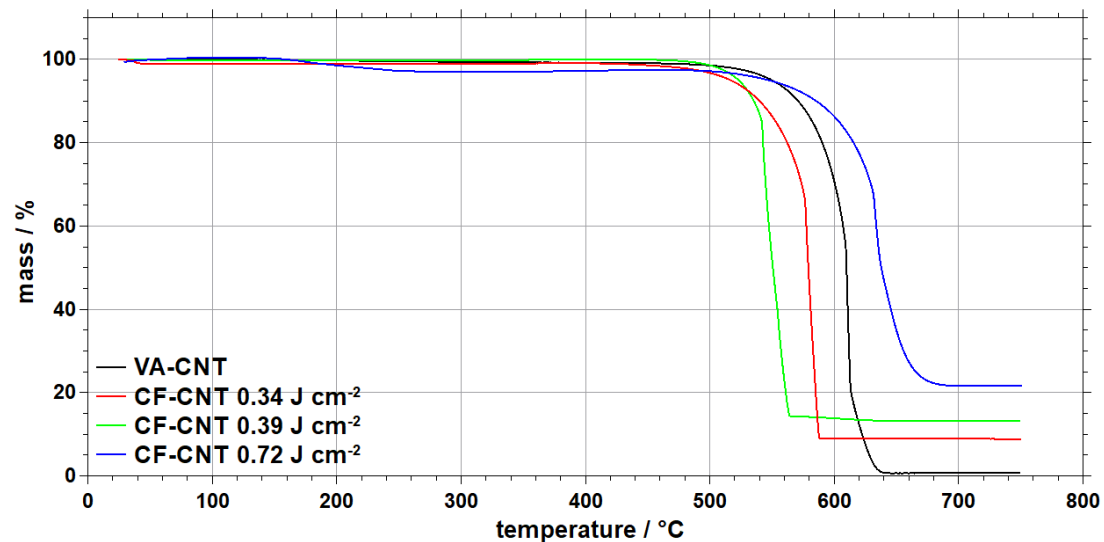


Abbildung 7.2.6: Thermogravimetrische Analyse von VACNTs (schwarz) sowie von CF-CNTs, erzeugt bei einer Pulsfluenz von $\varphi = 0,34 \text{ J/cm}^{-2}$ (rot), $\varphi = 0,39 \text{ J/cm}^{-2}$ (grün) und $\varphi = 0,72 \text{ J/cm}^{-2}$ (blau).^[95]

Durch Erhöhen der Temperatur bis hin zum Brennpunkt der CNTs kann Rückschluss auf die in der Struktur enthaltene Katalysatormenge gezogen werden. Die TGA der VACNTs zeigt ein nahezu vollständiges Verbrennen der Probe. Lediglich 0,7 wt% an metallischen Katalysatoren bleiben nach der Analyse zurück. Für die Analyse der CF-CNTs werden hingegen deutlich größere Katalysatormassen identifiziert, welche sich mit steigender Pulsfluenz erhöhen. So ergeben sich Katalysatormengen von 8,8 wt% ($0,34 \text{ J/cm}^{-2}$), 13,2 wt% ($0,39 \text{ J/cm}^{-2}$) und 21,5 wt% ($0,72 \text{ J/cm}^{-2}$). Der hohe Energieeintrag führt zu einer Instabilität in der Oberflächenbeschaffenheit, wobei eine zunehmende Zerstörung zu einem zunehmenden

Abtrag der Oberflächenregion während des CNT-Wachstums führt. Daraus folgt ein 10 bis 30-fach höherer Metallgehalt verglichen mit VACNTs. Durch die große Anzahl an eingebetteten Metallpartikeln ergibt sich für CF-CNTs die Möglichkeit der Magnetisierbarkeit. Abb. 7.2.7 zeigt ein CF-CNT-Bündel⁷, das durch einen Sm/Co-Magneten angehoben wird.

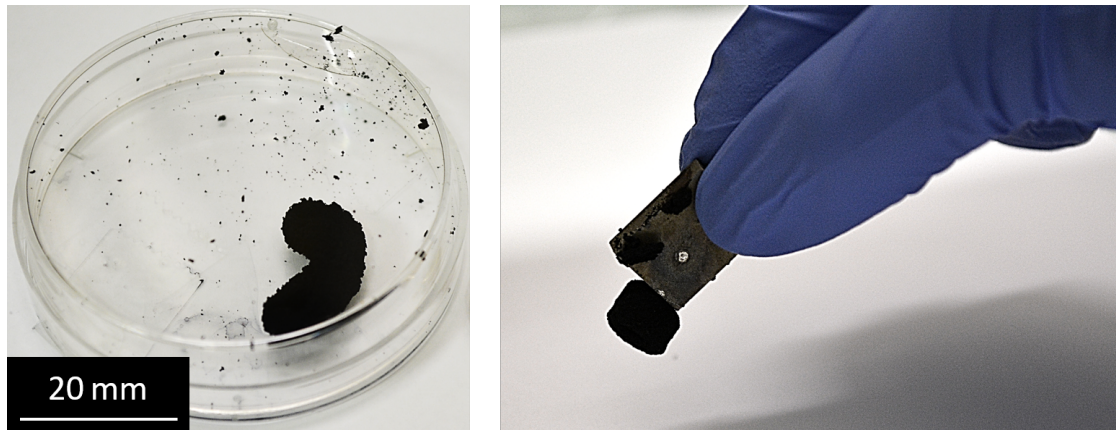


Abbildung 7.2.7: CF-CNT-Bündel. Die linke Abbildung zeigt ein CF-CNT-Bündel von über 2 cm Wachstums-länge. Die rechte Abbildung zeigt ein CF-CNT-Bündel, das durch einen Sm/-Co-Magneten magnetisiert und angehoben wird.^[95]

Zusammenfassung

Durch mittels Laser generierte Katalysatorschichten ist es möglich, unterschiedliche CNT-Strukturen zu erzeugen. Die bei diesem Prozess gewählte Anzahl an DCs führt zu einer Modifikation der Oberflächenregion des Substrates, wobei zwischen lose und dicht gepackten planar vorliegenden Partikelfeldern sowie *cauliflower*-Morphologien unterschieden werden kann. In Abhängigkeit der gewählten Oberflächenstruktur ergeben sich analog mehr oder minder dicht gepackte, vertikal ausgerichtete CNTs oder aber CF-CNTs. TEM-Analysen der erhaltenen Kohlenstoffspezies zeigen, dass CF-CNTs zusätzlich CNF-Spezies aufweisen. Im Weiteren verfügen sie über einen deutlich erhöhten Massenprozentsatz an während des Wachstumsprozesses von der Oberfläche mitgetragenen Metallkatalysatoren. Dieser Prozentsatz ist abhängig vom Grad der Oberflächenzerstörung, welcher durch die eingebrachte Laserenergie verursacht wird. Hierdurch weisen CF-CNT-Bündel eine erhöhte Magnetisierbarkeit auf und können durch einen Magneten angehoben werden.

⁷Durch die ineinander verworrenen CNTs können sich für CF-CNTs Bündel mit einer Wachstums-länge von über 2 cm ergeben.

Der Vorteil der Laserstrukturierung von Oberflächen liegt in der sehr hohen lokalen Auflösung. Hierdurch können unterschiedliche CNT-Strukturen in nächster Nähe zueinander aufgetragen werden. Dies ermöglicht eine mikrometergenaue Modulation der Oberflächeneigenschaften oder eine mikroarchitektonische Materialaufbringung. Das Auflösungspotential sowie die mögliche Strukturvielfalt der CNT-Strukturen ist in Abb. 7.2.8 am Beispiel einer Schlossstruktur dargestellt.

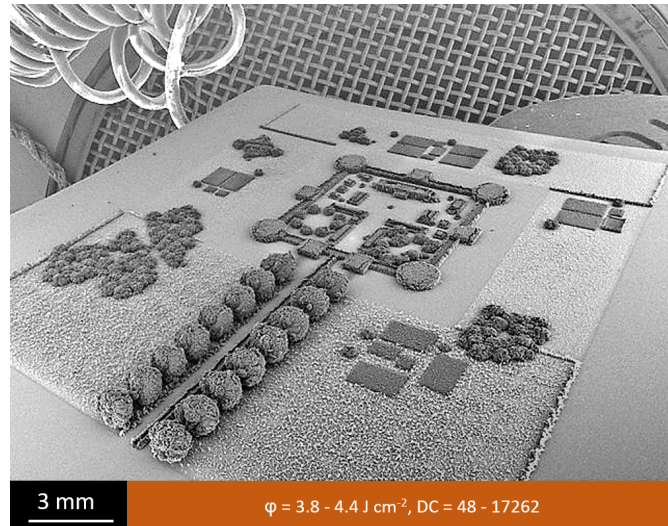


Abbildung 7.2.8: Mikroarchitektur eines CNT-Schlusses mit Garten.^[95]

7.2.1 Anwendbarkeit unterschiedlicher CNT-Morphologien als Photoabsorber

CNTs besitzen eine sehr gute optische Absorptionsfähigkeit. Diese Eigenschaft kann weitgehend verstärkt werden, wenn die CNTs in spezieller Struktur zueinander vorliegen. Durch die im vorangegangenen Kapitel beschriebene Katalysatorsynthese mittels Lasereinwirkung ist es möglich, eine Vielzahl solcher unterschiedlich zueinander ausgerichteten CNT-Felder zu erhalten. Weiterhin ist durch die direkte Kopplung zum Substrat ein guter Wärmeübertrag zwischen CNTs und Edelstahl möglich. Mittels CVD erhaltene CNTs besitzen eine hohe Stabilität, sodass es möglich ist, Polymere seitlich, durch die sich zwischen den CNTs ausbildenden Kapillarkräfte getrieben, einfließen zu lassen. Dabei ergibt sich ein flexibler Silikon/CNT-Film unter Erhalt der CNT-Struktur, der einfach von Objekt zu Objekt übertragen werden kann.

Für die Absorptionsstudie der CNT-Felder werden, analog zum vorangegange-

nen Kapitel^{8 9}, CNT-Felder mit unterschiedlicher Struktur hergestellt, wobei sich im Detail auf 4 Strukturtypen beschränkt wird, CNTs vor Erreichen der vertikalen Stabilisierung (Pre-VACNT), vertikal stabilisierte CNTs (VACNT), CNTs bei beginnendem *cauliflower*-Wachstum (Pre-CF-CNT) und *cauliflower*-CNTs (CF-CNTs). Diese vier Strukturtypen sind in Abb. 7.2.9 dargestellt.¹⁰

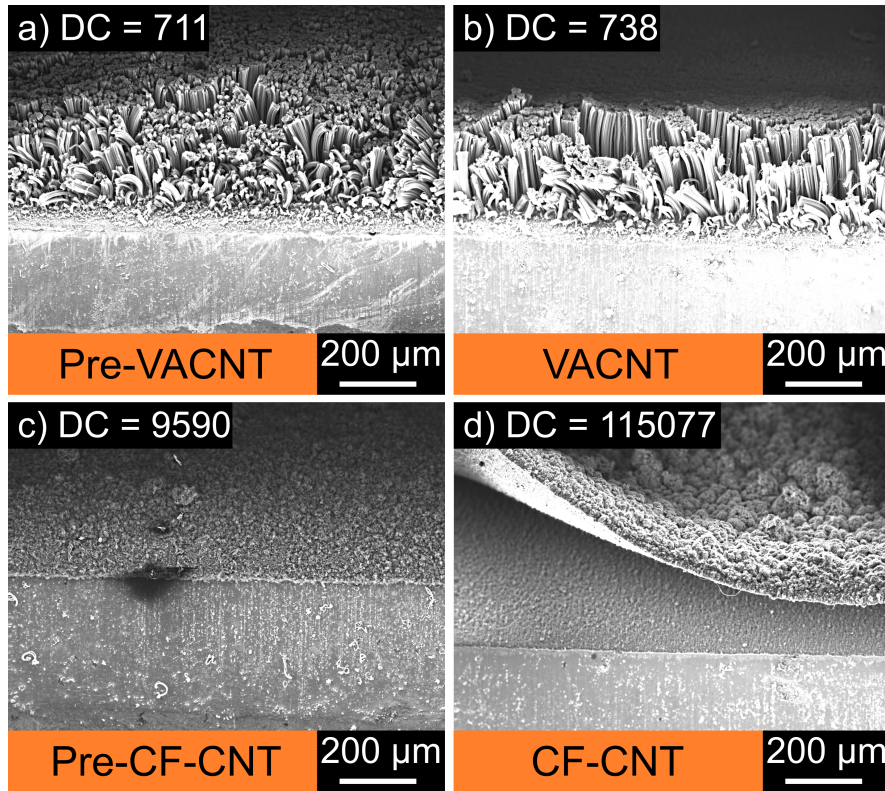


Abbildung 7.2.9: CNTs, erhalten bei unterschiedlicher Anzahl an DCs. Es wird zwischen Pre-VACNTs, a), VACNTs, b), Pre-CF-CNTs, c), und CF-CNTs, d) unterschieden.^[97]

In Abhängigkeit der zugrundeliegenden Katalysatorstruktur können CNT-Felder unterschiedlicher Dichte bzw. mit grundsätzlich unterschiedlicher Morphologie erhalten werden, wobei eine maximal vertikal stabilisierte Struktur bei einem (planar vorliegenden) Partikeldichtenmaximum von 750 Partikeln/ μm^2 vorliegt. Das Wachstum von CF-CNTs wird durch das Aufbrechen des Films während der Laserbehandlung initiiert, wobei sich zunächst eine flache Oberflächenverflechtung

⁸Laserparameter: Pulsfluenz: $\varphi = 0,34 \text{ J/cm}^2$, Repetitionsrate: $f = 50 \text{ KHz}$, Pulsdurchmesser: $100 \mu\text{m}$.

⁹Ofenbedingungen: $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$, Heizrate: $16 \text{ }^\circ\text{C/min}$, Durchfluss: Hydrostar 10: $100 \text{ L/h} + \text{Ethylen: } 6 \text{ L/h}$ (für 10 min).

¹⁰Für die Abbildungen sowie die vollständigen Analysen aller in dieser Studie hergestellten Proben sei an dieser Stelle auf den Appendix der Publikation verwiesen.^[97]

aus CNTs ausbildet, die bei zunehmender Pulszahl zu einer ineinander verflochtenen CNT-Matte heranwächst. Einhergehend mit dem Auseinanderbrechen vergrößert sich die Oberfläche des Substrates massiv, wobei die Anzahl der zur Verfügung stehenden Katalysatoren ansteigt. In Abb. 7.2.10 ist die Partikeldichte der auf das Substrat einwirkenden DC-Zahl gegenübergestellt. Zusätzlich sind SEM-Aufnahmen der bei 738 DCs generierten Oberfläche in unterschiedlichen Vergrößerungen dargestellt.

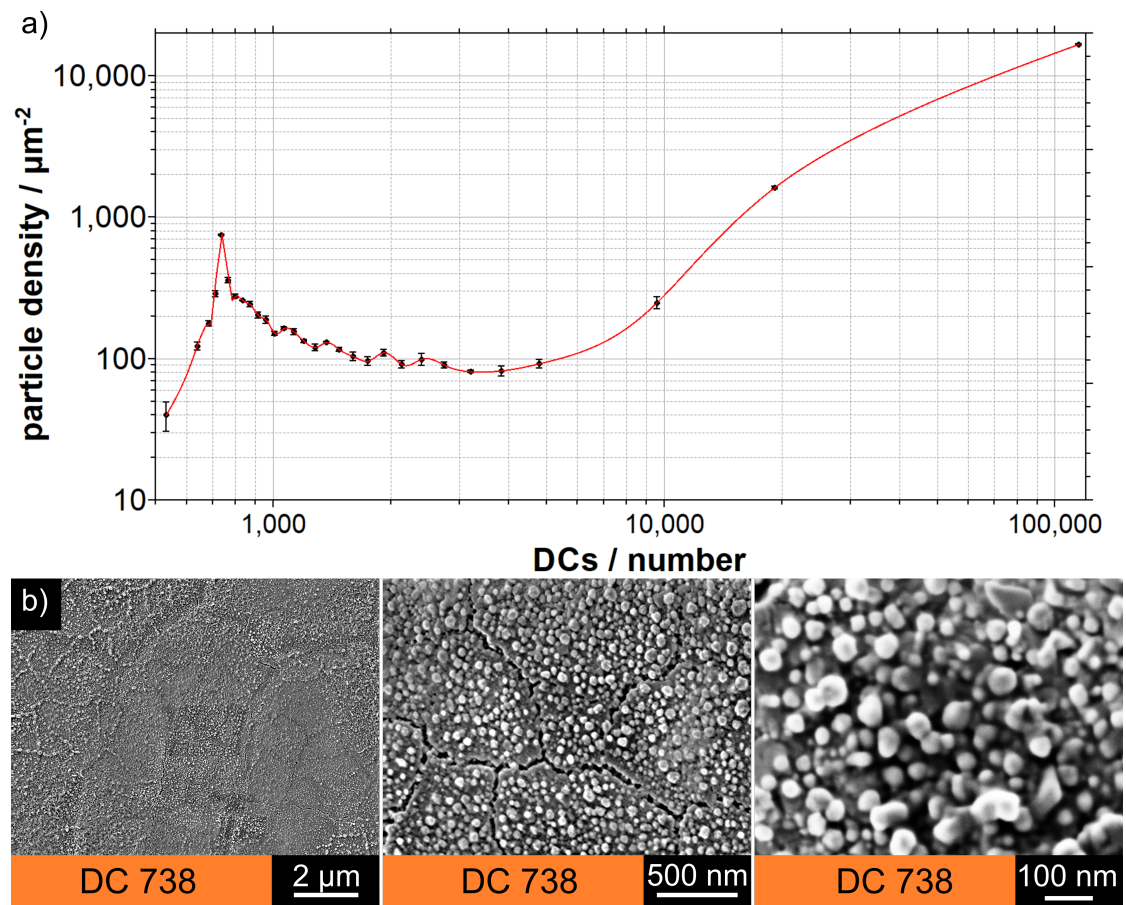


Abbildung 7.2.10: Gegenüberstellung der erhaltenen Partikeldichte in Abhängigkeit der einwirkenden DCs a) sowie SEM-Aufnahmen der bei 738 DCs erhaltenen Oberfläche, b).^[97]

Für die Ermittlung des Absorptionsvermögens werden UV-Vis-NIR-Reflektionsspektren der unterschiedlichen CNT-Strukturen aufgenommen.

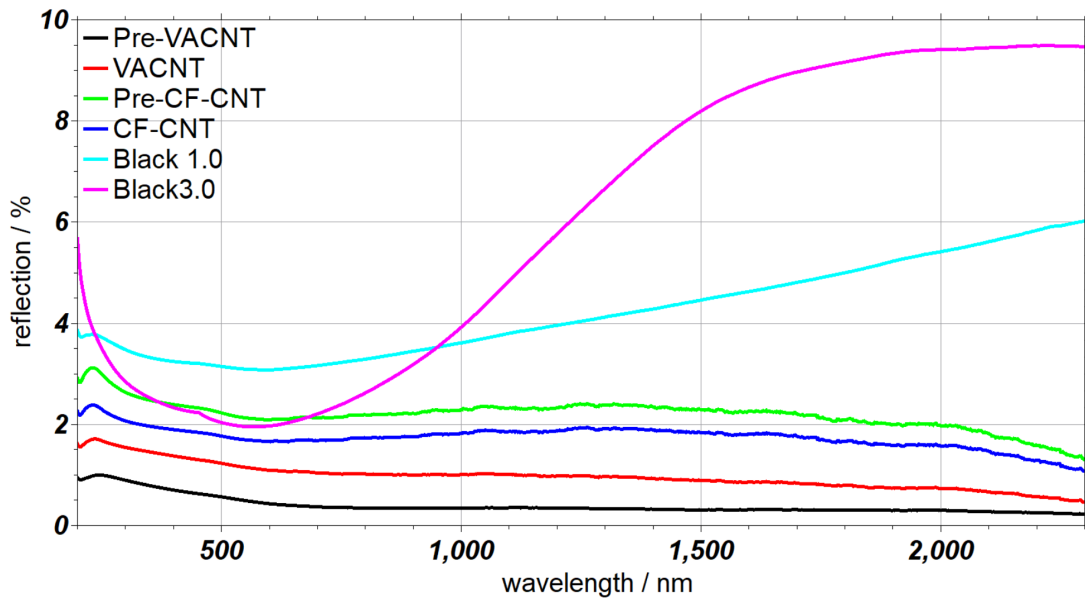


Abbildung 7.2.11: UV-Vis-NIR-Reflektionsspektren von Pre-VACNTs (schwarz), VACNTs (rot), Pre-CF-CNTs (grün), CF-CNTs (blau) sowie von zwei kommerziell erhältlichen Acrylfarben, Black 1.0 (tyrkis) und Black 3.0 (violett). Wellenlängenbereich: 200 nm - 2300 nm.^[97]

Die geringste Reflektion von 0,5 % - 1 % über das gesamte untersuchte Wellenlängenspektrum zeigen Pre-VACNTs, gefolgt von den VACNTs. Pre-CF-CNTs und CF-CNTs zeigen höhere Reflektionswerte bei allen Wellenlängen. Die Orientierung der CNTs relativ zur Lichtquelle sowie die CNT-Struktur selbst haben massiven Einfluss auf das Absorptionsverhalten. Einzelne CNTs zeigen nur eine schwache Interaktion mit parallel zu ihrer Längsachse einstrahlendem Licht, da ihre Elektronen nicht mit dem elektromagnetischen Feld des Lichts koppeln können,^[98] weshalb VACNT-Spitzenregionen zunächst nur ein geringes Absorptionsvermögen für Licht und somit ein hohes Transmissionsvermögen in das Innere der CNT-Struktur aufweisen. Dort kommt es zum *trapping* der Lichtwellen in den Kavitäten der Struktur, wobei Licht von den Oberflächen der CNTs entweder absorbiert, weiter transmittiert oder reflektiert wird. Die dichte Packung der CNTs führt zu einem so hohen Auftreten dieser Effekte, dass schließlich das gesamte einstrahlende Licht absorbiert wird. Ein optimales Licht *trapping* wird bei einem Einstrahlwinkel von 20° relativ zur Längsachse der Nanoröhren erhalten.^[99] Für nur partiell stabilisierte Pre-VACNTs tritt ein solcher Einstrahlwinkel öfter auf als für VACNTs, wodurch der gemessene Reflektionswert der Pre-VACNTs (bei vertikaler Lichteinstrahlung zur Probe) geringer ausfällt. Die Acrylfarben Black 1.0 und Black 3.0 zeigen im sichtbaren Wellenlängenbereich ihren minimalen Reflektionswert, wobei sich speziell im IR-Bereich Reflektionen von 9,5 % ergeben.

Durch die dichte Packung sind die CNTs in der Lage hohe Kapillarkräfte auszubilden, was genutzt werden kann, um sogar viskose Flüssigkeiten, wie Silikon, in das Innere der CNT-Struktur zu ziehen. Nach dem Aushärten durch Quervernetzung entsteht ein Silikon/CNT-Film unter Beibehalt der Ordnung der CNTs. Abb. 7.2.12 zeigt SEM-Aufnahmen sowie eine Fotografie eines Silikon/CNT-Films.

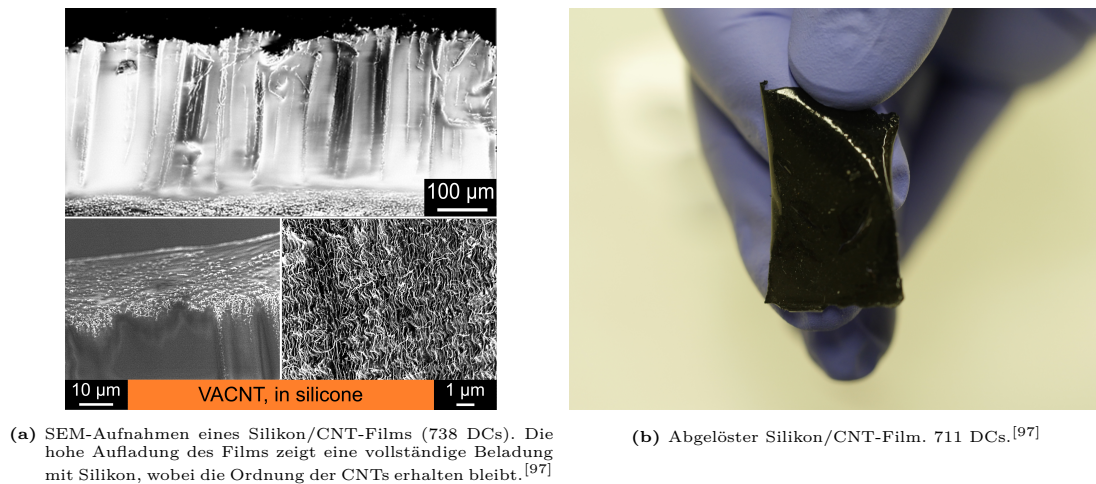


Abbildung 7.2.12: Silikon/CNT-Film.

In Abb. 7.2.12a sind SEM-Aufnahmen eines Silikon/CNT-Films dargestellt. Die hohe Aufladung des Films lässt eine vollständige Beladung der CNT-Struktur mit Silikon vermuten,¹¹ wobei die Ordnung der CNTs erhalten bleibt. Abb. 7.2.12b zeigt einen von der Oberfläche gelösten Silikon/CNT-Film. Diese Filme ermöglichen die einfache Handhabung der CNTs, durch die der flexible Film einfach von der Oberfläche gelöst und auf andere Oberflächen überführt werden kann. Das Anbringen kann über Anpressen des Films an das neue Substrat realisiert werden. Um die tatsächlichen Erwärmungseigenschaften der CNT-Proben zu untersuchen, werden diese bei unterschiedlichen Lichtintensitäten bestrahlt und der Temperaturanstieg sowie die initiale Aufheizrate untersucht (Abb. 7.2.13).

¹¹Für weitere Aufnahmen sowie EDX-Spektren des Silikon/CNT-Films sei an dieser Stelle auf den Appendix der Publikation verwiesen.^[97]

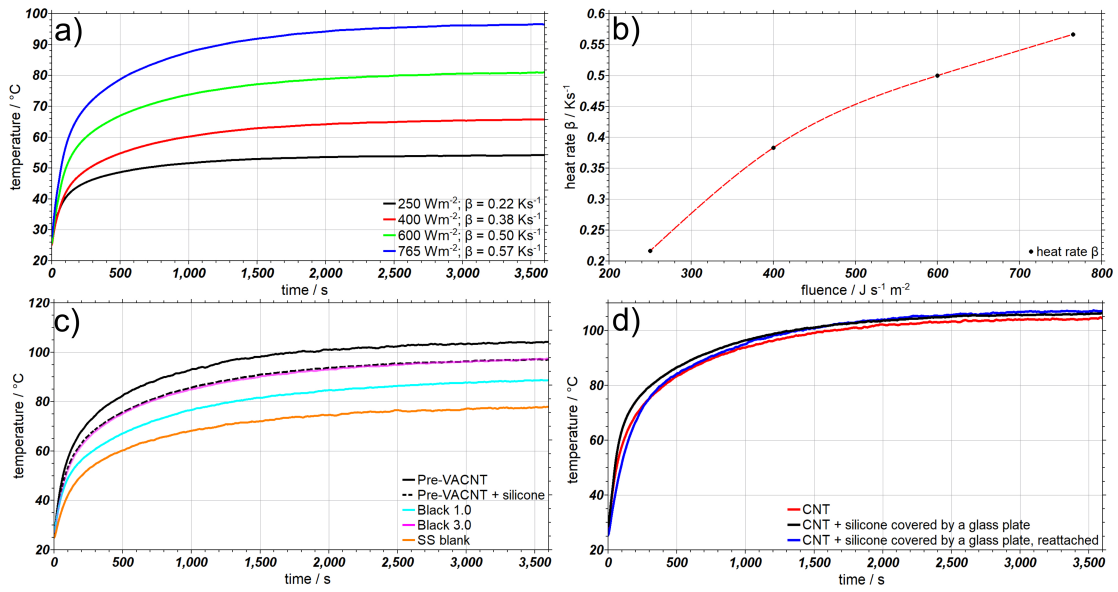


Abbildung 7.2.13: Durch Lichtabsorption erzeugter Temperaturanstieg. Temperaturanstieg, a), und initiale Heizraten β , b), gemessen 10 s nach dem Versuchsstart, in Abhängigkeit zur verwendeten Strahlungsleistung (767 DCs). Vergleich zwischen Pre-VACNTs mit und ohne Silikon, den zwei kommerziell erworbenen Farben sowie einem blanken Edelstahlstück (711 DCs), c). Vergleich zwischen freiliegenden CNTs, einem mittels Glasplatte angepressten Silikon/CNT-Film und einem übertragenen mittels Glasplatte angepressten Silikon/CNT-Film (711 DCs), d).^[97]

Die Heizrate, a), sowie der initiale Temperaturanstieg, b), zeigen einen näherungsweise linearen Zusammenhang mit der verwendeten Lichtfluenz. Wird der Temperaturanstieg von freiliegenden CNTs und eines Silikon/CNT-Films nach einer Stunde verglichen, zeigt sich eine leicht verringerte Temperatur für die Silikon/CNT-Filme im Vergleich zu den freiliegenden CNTs, was aus dem leicht erhöhten Reflektionswert durch die Silikoneinbettung resultiert.¹² Dieser Unterschied in der erhaltenen Temperatur beträgt 7,5 % und entspricht näherungsweise der für Black 3.0 erhaltenen Temperatur, dargestellt in Abb 7.2.13c. Im Vergleich zu unbehandeltem Edelstahl erreichen die freiliegenden Pre-VACNTs eine um 25 °C höhere und die in Silikon eingebetteten Pre-VACNTs eine um 20 °C höhere Temperatur. Ein gelöster Silikon/CNT-Film kann mittels Anpressen auf eine neue Oberfläche übertragen werden. Um zu untersuchen, ob die Erwärmung des Substrates dabei ähnlich stark ausfällt, wird zunächst ein Silikon/CNT-Film durch eine Glasplatte angepresst und dessen Temperaturanstieg mit dem übertragenen angepressten Analoga verglichen. Zum einen ist eine leicht erhöhte initiale Heizrate im Vergleich zu dem ohne Druck vorliegenden Film zu verzeichnen, was durch die Verringerung der Reemission durch die Glasplatte zu erklären ist. Zum anderen zeigt sich kein

¹²Für den Vergleich der UV-Vis-NIR-Spektren sei an dieser Stelle auf den Appendix der Publikation verwiesen.^[97]

Verlust in der nach einer Stunde erhaltenen Temperatur für den übertragenen Film. Somit handelt es sich bei dem erhaltenen Silikon/CNT-Film um ein übertragbares Lichtabsorbermaterial. CNTs zeigen starke Anisotropie in ihrem Wärmeleitungscharakter, da die Wärmeleitung maßgeblich entlang ihrer Längsachse stattfindet, wodurch der Beibehalt der vertikalen Ausrichtung im Silikon/CNT-Film für eine verstärkte Temperaturleitfähigkeit hingehend zum metallischen Substrat sorgt. Um das Aufheizpotential und den dynamischen Abtransport der Wärme zu untersuchen, wird ein Silikon/CNT-Film auf eine mit Wasser durchflossene Durchflusszelle aufgebracht.

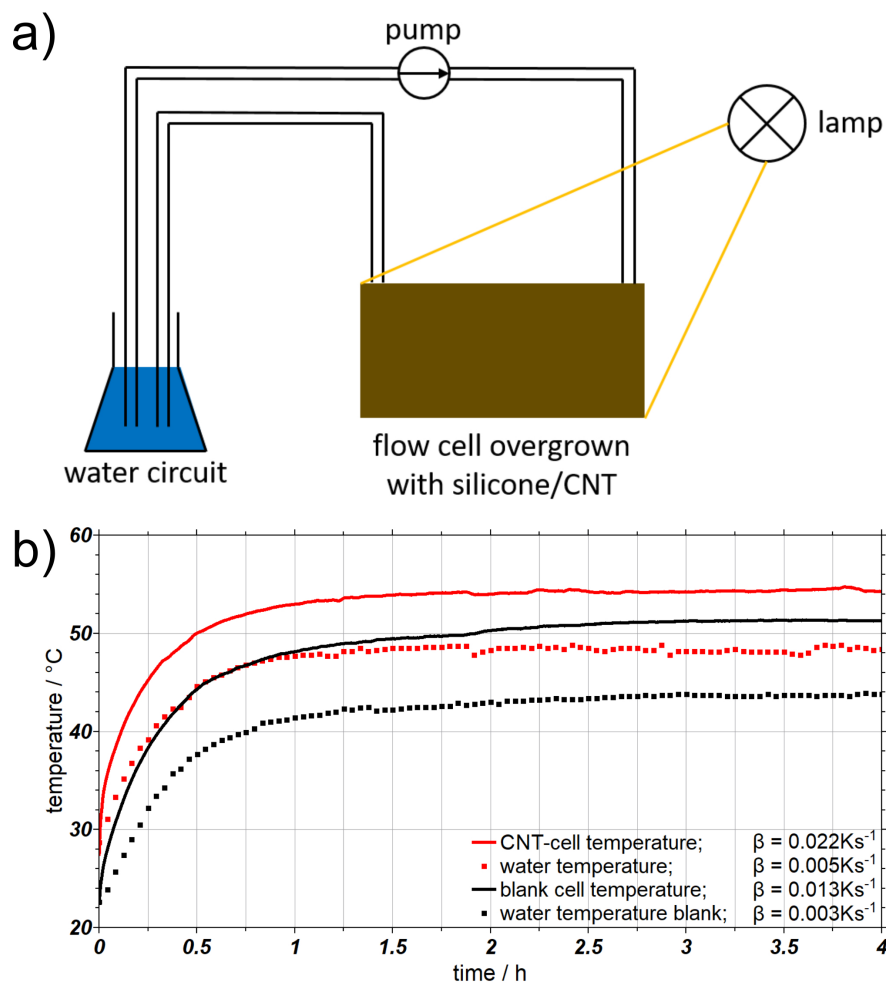


Abbildung 7.2.14: Dynamische Temperaturmessung eines Silikon/CNT-Films. a) Schema des verwendeten Versuchsaufbaus. b) Vergleich des durch Lichtabsorption erzeugten Temperaturanstiegs einer Durchflusszelle, bewachsen mit einem Silikon/CNT-Film (711 DCs) und einer blanken Durchflusszelle. Die initialen Heizraten β wurden 10 s nach Versuchsstart ermittelt.^[97]

Das Fassungsvermögen der Zelle beträgt 0,8 ml, das untersuchte Gesamtvolumen der Flüssigkeit 30 ml und die verwendete Flussrate 35 ml/min. Die Temperatur

wird für die mit CNTs besetzte sowie für eine blanke Edelstahlzelle direkt an der Zellunterseite und am entferntesten Punkt des Wasserkreislaufs gemessen. Die dynamischen Messungen der beiden Proben zeigen einen Heizratenunterschied von 40 % (Silikon/CNT-Film: $\beta = 0,022$ K/s, blanke Edelstahlzelle: $\beta = 0,013$ K/s) sowie eine höhere Endtemperatur nach Einstellen des Gleichgewichts zwischen Erwärmen und Wärmeabtransport für die mit dem Silikon/CNT-Film bewachsene Probe.

Zusammenfassung

Durch sich ausbildende Kapillarkräfte ist es möglich, unterschiedliche CNT-Strukturen unter Beibehalt der Ordnung in Silikon einzubetten. Reflektionsspektren unterschiedlicher CNT-Morphologien zeigen den geringsten Reflektionswert für Pre-VACNTs über den gesamten Wellenlängenbereich von 200 nm - 2300 nm. Der durch Lichtabsorption erzeugte Temperaturanstieg der Proben zeigt für Silikon/CNT-Filme eine im Vergleich zu freistehenden CNTs um 8 °C verringerte Temperatur nach einer Stunde ($\Phi = 765$ J/s m²), hervorgerufen durch eine leichte Erhöhung der Reflektivität durch das Silikon. Der Vergleich der dynamischen Messungen zeigt eine um 40 % höhere Aufheizrate für mit Silikon/CNT bewachsene Proben im Vergleich zu blanken Edelstahldurchflusszellen. Die Filme zeigen eine gute Ablösbarkeit von der Edelstahloberfläche und können durch einfaches Anpressen auf ein neues Substrat übertragen werden. Dies ergibt die Möglichkeit der potentiellen Anwendung eines leicht transferierbaren Lichtabsorberfilms.

8 Resümee

In der vorliegenden Dissertation wurde die laser-stimulierte Nanomaterialsynthese an metallischen Grenzflächen untersucht. Die durch einen Laser in das Metall eingebrachte Energie führt zu einer Überführung der zunächst planaren Oberflächenregion in eine neu modifizierte Struktur. Die verwendeten Laserparameter entscheiden über den Grad der Oberflächenveränderung und dirigieren die Strukturbildung. In dieser Arbeit wurden vor allem die Phänomene der LIPSS-Bildung sowie der Oberflächenentnetzung thematisiert. Die erhaltenen LIPSS wurden in Hinblick auf ihr Bildungsverhalten untersucht, wobei die Breite, der Entstehungsort und die Beeinflussung des Substratmaterials genauer betrachtet wurden. Im Fall der Oberflächenentnetzung wurde sowohl das planare Entnetzen hingehend zu sphärischen Partikeln sowie ein Entnetzungsphänomen bei dem selbst tiefere Oberflächenregionen betroffen sind und sich sogenannte *cauliflower*-Strukturen ausbildeten, untersucht. In beiden Fällen dienten die erhaltenen Strukturen als katalytisch aktive Regionen für das Wachstum von CNTs. Die bei diesem Wachstumsprozess entstehenden Strukturen wurden in Hinblick auf die CNT-Charakteristika sowie ihren Zusammenhang mit der Katalysatorstruktur untersucht. Die erhaltenen CNTs wurden zusätzlich in Hinblick auf ihr Lichtabsorptionspotential, mit und ohne Einbettung in eine Silikonmatrix, betrachtet. Im einleitenden Teil dieser Dissertation wurden die zentralen Fragestellungen der Arbeit formuliert. Diese sollen im Folgenden nochmals zusammengefasst beantwortet werden.

In wieweit ist es möglich den Durchmesser von laser-induzierten Nanodrähten zu minimieren und inwiefern wird das Wachstum der Strukturen hierdurch beeinflusst?

Es ist möglich, den Durchmesser der einzelnen Nanodrähte während der LIPSS-Bildung zu kontrollieren. Werden LIPSS aus einer auf ein Substrat aufgetragenen Dünnschicht gebildet, nimmt die Dicke dieser Schicht direkten

Einfluss auf die entstehende Nanodrahtbreite. So variieren die LIPSS-Breiten von Pt-LIPSS über einen Bereich von 20 nm - 250 nm bei Verwendung von 0,3 nm - 4,3 nm dicken Dünnschichten. Hierbei zeichnet sich ein Einfluss auf das Wachstumsverhalten der Strukturen ab, wobei LIPSS ab einer Ursprungsschichtdicke von 2,2 nm neben ihrer Breitenzunahme zusätzlich eine Tendenz zum Einsinken in das Substratmaterial zeigen. Bei der LIPSS-Bildung kommt es neben der Strukturierung der aufgetragenen Dünnschicht weiterhin zu einer Amorphisierung der Substratoberfläche, die direkt unterhalb der gebildeten LIPSS geringer ausfällt als zwischen den Strukturen. Unter Berücksichtigung eines rein thermischen Bildungsmechanismus legt dieses Verhalten die Bildung in einer relativen Kaltzone des durch den Laser eingebrachten Energieeintrags nahe.

Welchen Einfluss haben die Oberflächen- und Katalysatorgeometrie auf das Wachstumsverhalten von CNTs?

Während der Laserbearbeitung von Edelstahl können unterschiedliche katalytisch aktive Oberflächenmodifikationen erzeugt werden. Diese reichen von lose bis dicht gepackten planar vorliegenden Partikeln bis hin zu *cauliflower*-Strukturen, welche durch das Aufbrechen der gesamten Oberflächenregion erzeugt werden. Die auf solchen Strukturen gebildeten CNTs weisen in direkter Abhängigkeit zu ihrem zugrundeliegenden Katalysatorsystem unterschiedliche Ausrichtungen auf, wobei zwischen partiellem, vertikal stabilisiertem und *cauliflower*-Bewuchs unterschieden werden kann. *Cauliflower*-CNTs bestehen zu einem gewissen Anteil neben CNTs aus CNFs, was aus den unterschiedlich großen katalytisch aktiven Keimzentren resultiert (± 60 nm). Weiterhin neigen sie bedingt durch ihre starke Verzweigung und die im Laserprozess verursachte Oberflächenzerstörung, dazu, Katalysatoren in ihre Struktur einzubetten, wodurch sie einen großen Metallanteil aufweisen. Dieser Metallanteil führt zu einer Magnetisierbarkeit der Struktur.

Eignen sich solche CNTs für die Einbettung in Silikon und welche Änderungen ergeben sich hierbei in Hinblick auf ihre Lichtabsorption?

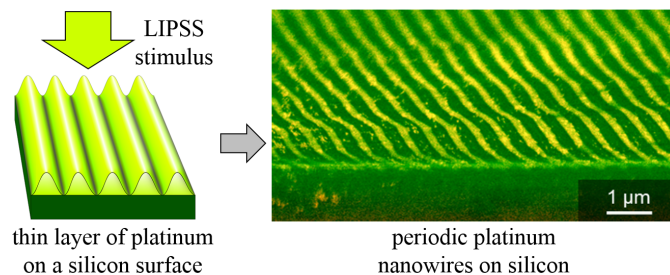
CNTs zeigen grundsätzlich ein gutes Lichtabsorptionsverhalten, welches durch ihre Ausrichtung zueinander weitergehend verstärkt werden kann. Durch die laser-

stimulierte Katalysatorerzeugung kann eine Vielzahl unterschiedlicher Strukturen mit unterschiedlich guten Absorptionseigenschaften erzeugt werden. Den besten Lichtabsorptionscharakter zeigen CNTs kurz vor Erreichen der vertikalen Stabilisierung, da bei solchen Strukturen das Licht *trapping* ideal ist. Die dicht gepackte Struktur der CNTs ermöglicht die Ausbildung starker Kapillarkräfte, die das Einfließen von Silikon ermöglichen. Bei diesem Prozess wird die Struktur der CNTs nicht beeinträchtigt, wodurch ihr anisotroper Wärmeleitcharakter (bei VACNTs) beibehalten wird. Der entstehende flexible Film kann einfach von der Substratoberfläche gelöst und auf eine andere Oberfläche, unter Beibehalt der Absorptions- und Wärmeübertragungsfähigkeit, überführt werden.

9 Publikationen

9.1 Formation of Highly Ordered Platinum Nanowire Arrays on Silicon via Laser-Induced Self-Organization

M. Dasbach, H. Reinhardt,
N. Hampp
Nanomaterials **9** (2019)
DOI: 10.3390/nano9071031



9.1.1 Kurzzusammenfassung und Darstellung der Eigenleistung

Diese Publikation beschreibt die Ausbildung laserinduzierter periodischer Oberflächenstrukturen von Platin-Dünnschichten auf Silizium. Mittels Selbstorganisation werden zunächst planare Platindünnschichten auf Silizium in periodische Nanodraht-Felder mit einer Periodizität von 538 nm überführt. Die Breite der Nanodrähte kann über die Dicke der Dünnschicht (0,3 nm - 4,3 nm) angepasst und zwischen 20 nm und 250 nm variiert werden. Mit steigendem Durchmesser sinken die Nanodrähte zunehmend in das Silizium-Substrat ein, was auf eine Legierung von Platin und Silizium während der LIPSS-Bildung schließen lässt.

Alle Experimente und Analysen wurden von mir durchgeführt. Die Interpretation der Ergebnisse wurde von mir durchgeführt und von Dr. Hendrik Reinhardt unterstützt. Prof. Dr. Hampp betreute und leitete die Studie.¹

¹Das Abbilden des folgenden Manuskripts benötigt gemäß der Richtlinien der MDPI keine Lizenz.



Article

Formation of Highly Ordered Platinum Nanowire Arrays on Silicon via Laser-Induced Self-Organization

Michael Dasbach ¹, Hendrik M. Reinhardt ¹ and Norbert A. Hampp ^{1,2,*}¹ Department of Chemistry, Philipps-University of Marburg, Hans-Meerwein-Str. 4, 35032 Marburg, Germany² Material Science Center, 35032 Marburg, Germany

* Correspondence: hampp@uni-marburg.de; Tel.: +49-6421-28-25775

Received: 9 July 2019; Accepted: 16 July 2019; Published: 18 July 2019



Abstract: Laser-induced periodic surface structures (LIPSS) provide an elegant solution for the generation of highly ordered periodic patterns on the surface of solids. In this study, LIPSS are utilized for the formation of periodic platinum nanowire arrays. In a process based on laser-stimulated self-organization, platinum thin films, sputter-deposited onto silicon, are transformed into nanowire arrays with an average periodicity of 538 nm. The width of the platinum nanowires is adjustable in a range from 20 nm to 250 nm by simply adjusting the thickness of the initial platinum thin films in a range from 0.3 nm to 4.3 nm. With increasing width, platinum nanowires show a rising tendency to sink into the surface of the silicon wafer, thus indicating alloying between platinum and silicon upon LIPSS-formation by a nanosecond-pulsed laser. The Pt/silicon wires may be etched away, leaving a complementary nanostructure in the silicon surface.

Keywords: laser-induced periodic surface structures; platinum nanowires; self-organization

1. Introduction

Miniaturization is a must in modern technology, hence viable processes for the manufacture of nanostructures gain ever-increasing importance. Large surface areas, abundant surface states and quantum behavior make nanomaterials indispensable in a wide range of applications [1]. Examples include photonic applications where nanowires are utilized to improve light emission or rather light harvesting, as well as wave propagation, thus improving the performance of photodetectors, waveguides, LEDs, microcavity lasers, optical converters, and solar cells [2–4]. Highly ordered nanowires have great potential as miniaturized conducting tracks and field effect transistors, thus providing a promising basis for next generation chemical, biochemical and gas sensors [5–7]. Due to their one-dimensional structure, nanowires resemble highly effective thermoelectric pathways, which facilitate the efficient conversion of temperature gradients into electrical energy [8,9]. Nanowires are used as high performance anode materials in rechargeable lithium batteries as they improve the storage density of lithium, hence increasing the capacity of batteries. High lithium densities typically cause mechanical degradation of batteries due to volumetric strain, which can be compensated by the addition of nanowires [10]. Highly ordered nanowires, or rather nanopatterned surfaces, required in the mentioned fields of applications, are commonly manufactured by lithographic processes. Lithography is, however, a cost-intensive and time-consuming multistep process [11,12] almost exclusively applicable to mass products like classical semiconductors [13]. For these reasons, there is great demand for patterning techniques overcoming the limitations of lithography. Laser induced periodic surface structures (LIPSS) offer an elegant alternative since this method of pattern formation is of comparably low-cost, highly flexible and is a single step process [14]. First discovered by Birnbaum in the mid-1960s [15], the process of LIPSS-generation today is applicable to a wide variety of materials, such as metals, alloys, semiconductors, dielectrics and polymers [16–22]. While the

mechanism of LIPSS-formation is still not fully understood in every detail [14,20,23–26], the potential of this self-organization phenomenon is already applicable for practical applications. Most theories of nanopattern formation suggest an interference between the incident/reflected laser beam and the scattered/diffracted light near the sample surface, resulting in a periodic energy pattern [23]. For LIPSS generated at a metal-dielectric interface, the excitation of surface plasmon polaritons SPP is considered [24]. Due to the resulting periodic energy profile, the material self-organizes into periodic nanowires. The driving force for this process is typically considered thermally, providing wires in the relative cold regions of the surface formed due to the periodic energy entry of the laser wave; however, a photonic mechanism in form of an optical tweezer behavior is also possible, in which the material gets gathered in the high energy regions [14,27]. Since both forces are present when considering a formation via a nanosecond laser, the exact mechanism of LIPSS generation of the theoretical modelling is not finalized. Depending on specific requirements, a choice of two patterning regimes is available: Low spatial frequency LIPSS (LSFL) and high spatial frequency LIPSS (HSFL). The generation of LSFL is commonly performed with nanosecond-pulsed lasers whereas femtosecond pulsed lasers generate HSFL [28]. Besides the type of laser, the main distinctive feature between these regimes is the achievable pattern periodicity, which is typically close to the laser wavelength in the case of LSFL, but may reach even 20 nm when HSFL is employed. The periodicity Λ of patterns generated in the LSFL regime can be well predicted using the equation $\Lambda = \lambda \cdot [(n \cdot (1 - \sin\theta))]^{-1}$, where λ is the laser wavelength, n the refraction index of the irradiated material and θ the angle of laser beam incidence [16,29].

In this study, we demonstrate the formation of periodic platinum nanowire arrays on silicon. All patterns are generated in the LSFL regime via nanosecond-pulsed laser stimulation of platinum thin films sputter-deposited on silicon wafers. The correlation between the thickness of platinum thin films and the width of the resulting platinum nanowires is presented. Nanowire widths in the range from 20 nm to 250 nm are generated by adjusting the thickness of sputter-coated platinum in the range from 0.3 nm to 4.3 nm. Cross-sectional analyses reveal that platinum nanowires are embedded into the surface of the silicon substrate, thus indicating transient temperatures sufficiently high for alloying platinum and silicon to arise upon LSFL formation. TEM analysis indicates the amorphization of the silicon wafer surface in a periodic manner between the platinum lines, corresponding well to the thermal LIPSS generation theory.

2. Materials and Methods

Mechano-chemically polished boron-doped silicon wafers (P-type, 1-0-0, $650 \pm 25 \mu\text{m}$ thickness, $2.1 \Omega \text{ cm}^{-2}$ Siltronic AG, Munich, Germany) were coated with platinum films of different thicknesses using a sputter coating system (ALTO 2500, Gatan, Milton, UK). The thickness of each film was measured by single wavelength ellipsometry. A frequency doubled nanosecond-pulsed Nd:YVO₄-laser, emitting laser pulses of 8 ns pulse width at a wavelength of 532 nm, was used for LIPSS-formation (Explorer XP 532-5, Newport, Irvine, USA). The laser beam was scanned over platinum-coated silicon wafers with a line spacing of $3 \mu\text{m}$ and a scan speed of 10 mm s^{-1} using a galvanometer scan head (SCANgine 14-532, Scanlab, Puchheim, Germany) equipped with an F-Theta lens (Rodenstock, $f = 163 \text{ mm}$, Munich, Germany), which focused the laser beam to an effective spot diameter of $30 \mu\text{m}$ ($1/e^2$). All samples were modified using a laser fluence per pulse of $\varphi = 2.74 \text{ J cm}^{-2}$, a pulse repetition rate of $f = 50 \text{ kHz}$ and an average rate of energy transfer per unit area of $\Phi_{\text{area}} = 447 \text{ MJ cm}^{-2}$. The peak power of the laser is $P_{\text{Peak}} = 2425 \text{ W}$. A scheme of the used laser setting is given in the Supplementary Materials. For etching studies, the samples were treated with freshly prepared aqua regia for 35 s, followed by hydrogen fluoride (1 M) for 18 min at room temperature. Samples were analyzed on a field emission scanning electron microscope (SEM, JSM-7500F, Jeol, Akishima, Japan) equipped with secondary and backscattered electron detectors and a scanning transmission electron microscope (STEM, JEM 2200FS, Jeol, Akishima, Japan). Focused Ion Beam (FIB) slices were prepared on a Zeiss Crossbeam 550 (Zeiss, Oberkochen, Germany).

3. Results and Discussion

A typical result of LIPSS formation from a 2.2 nm platinum thin film is shown in Figure 1. Pattern analysis via Fast Fourier Transformation (FFT) returns an average nanowire periodicity of $1.86 \mu\text{m}^{-1}$ corresponding to 538 nm, which is close to the laser wavelength, thus matching theoretical predictions for LIPSS formation in the LSFL regime [16,29]. The orientation of the Pt-nanowires is perpendicular to the laser polarization. All nanowire arrays investigated in this study feature the same periodicity and orientation. Minor wiggles in nanowire development may be caused due to minor imperfections of the Pt thin layer, mainly caused by the laser illumination itself. However, the very straight-lined nanowires presented in this work may be produced in constant quality even on cm-sized areas.

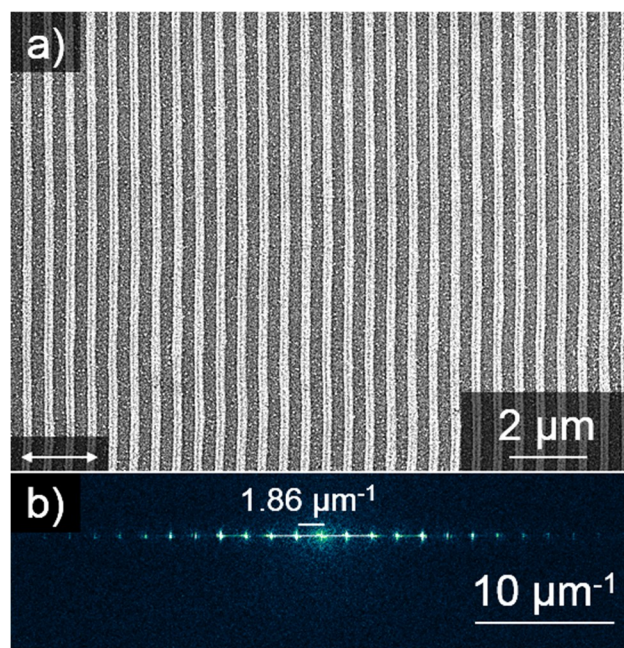


Figure 1. Pt-nanowire array on silicon. (a) SEM image of laser-induced periodic surface structures (LIPSS) generated from a 2.2 nm thin layer of platinum on silicon. Pt-nanowires are oriented orthogonally with respect to the laser polarization (white double arrow). (b) A 538 nm periodicity of the Pt-Nanowires is obtained from the Fast Fourier Transformation (FFT) of the SEM image above.

In order to investigate the influence of the film thickness on the widths of the formed Pt-nanowires, a set of 15 samples was sputter-coated with platinum films ranging from 0.3 nm to 4.3 nm thickness, measured by single wavelength ellipsometry. In Figure 2, a representative set of Pt-nanowire arrays is shown, which were obtained by the LIPSS process. An influence of the initial film thickness on the widths of the resulting Pt-nanowires is obvious. Nanowires formed from 4.3 nm Pt-films feature a width of 250 nm, while nanowires formed from thinner Pt-films show smaller widths down to a minimum of 20 nm, obtained from a Pt thin film of 0.3 nm thickness. Minor fluctuations in the width of the Pt-nanowires were taken into account by averaging the widths over ten individual nanowires. The relation between Pt-film thickness and the resulting nanowire width is plotted in Figure 3. For low film thicknesses from 0.3 nm to 2.2 nm, a direct relation to the nanowire width obtained is found. For higher Pt-film thicknesses, only a relatively small further increase in the widths of the resulting nanowires is observed, thus indicating a self-limiting structure broadening. Obviously, LIPSS-stimulated nanowire formation in the system Pt/Si is a rather complex process. The self-limitation of wire widths is seen in the cross-sectional analyses of the formed Pt-nanowires (Figure 4). With increasing amounts of Pt material available, i.e., higher Pt-film thicknesses, the nanowires appear halfway sunken into the surface, thus indicating alloy formation between platinum and silicon. For thinner Pt-layers, the obtained nanowires tend to occur

mainly on top of the wafer surface in a more or less spherical shape, which probably is caused by a surface tension-driven self-organization phenomenon. For increasing amounts of Pt, the nanowires sink into the silicon, forming an elliptical alloying regime. In the case of 4.3 nm Pt-film thickness, the resulting nanowires are almost completely sunken into the wafer surface. Alloying becomes a relevant contribution starting for Pt-film thicknesses of 2.2 nm and higher and then becomes dominant over the sheer nanowire formation. The nanowire formation follows the initial linear relationship between Pt-film thickness and nanowire width until it runs into self-limiting behavior at about 2.2 nm.

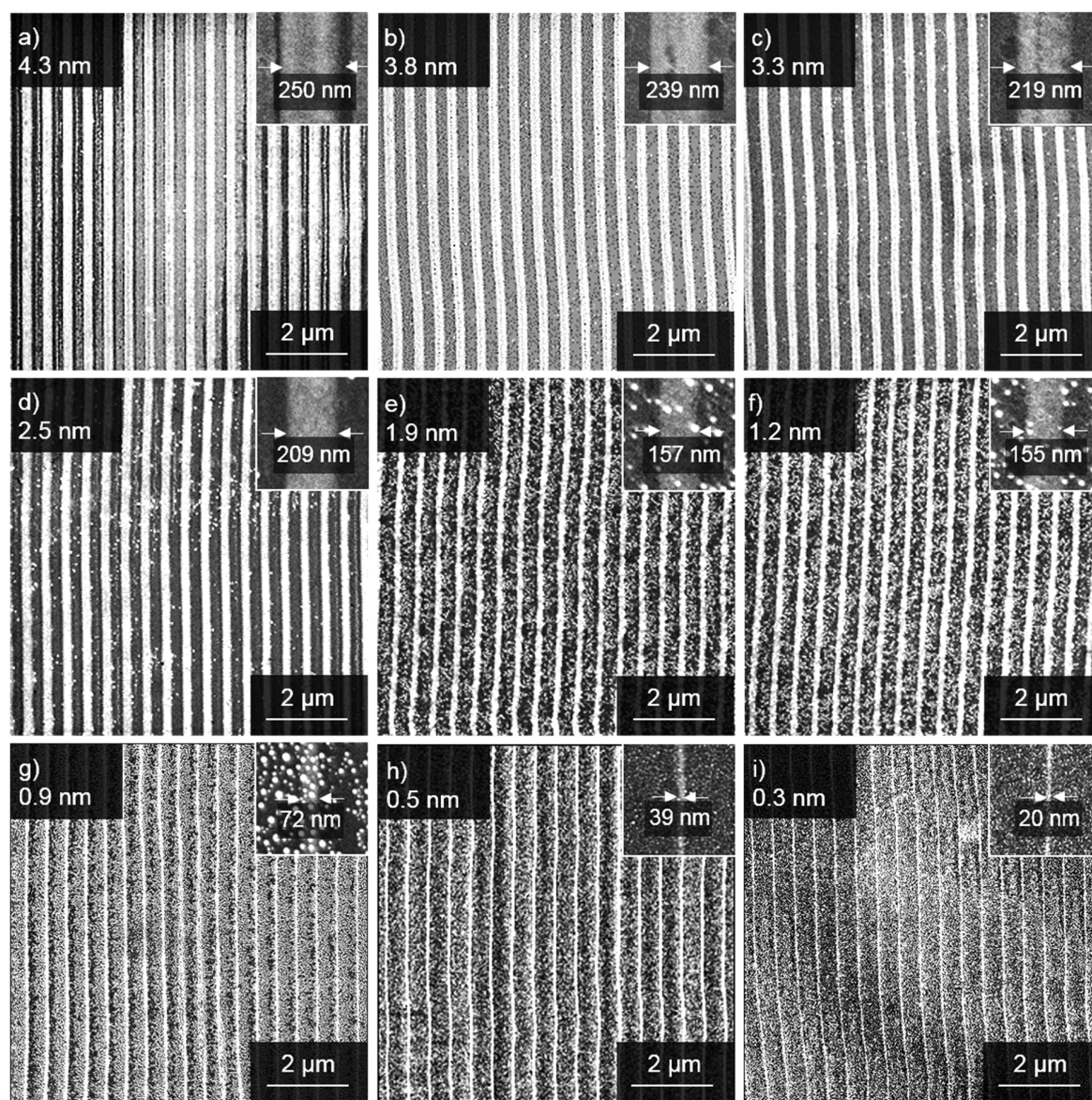


Figure 2. SEM images of Pt-nanowire arrays obtained by the LIPSS process from silicon supported Pt-films of varying thicknesses (indicated top left in each image). Detailed views as well as the measured line width are given in the top right corner inserts. The upper left corner of each image indicates the initial Pt-layer thickness of (a) 4.3 nm, (b) 3.8 nm, (c) 3.3 nm, (d) 2.5 nm, (e) 1.9 nm, (f) 1.2 nm, (g) 0.9 nm, (h) 0.5 nm, (i) 0.3 nm.

Etching studies of the nanowires reveal the alloying of Pt from the thin top-layer and Si from the wafer. Due to the difference in acid resistance, platinum nanowires are completely removed, while silicon stays untouched. In Figure 5, a LIPSS pattern obtained from a 2.6 nm thin film is shown after treatment with freshly prepared aqua regia and hydrofluoric acid, revealing a negative template of

the former Pt-nanowires. The ditch widths of 223 nm measured corresponds nicely to the nanowire widths before etching.

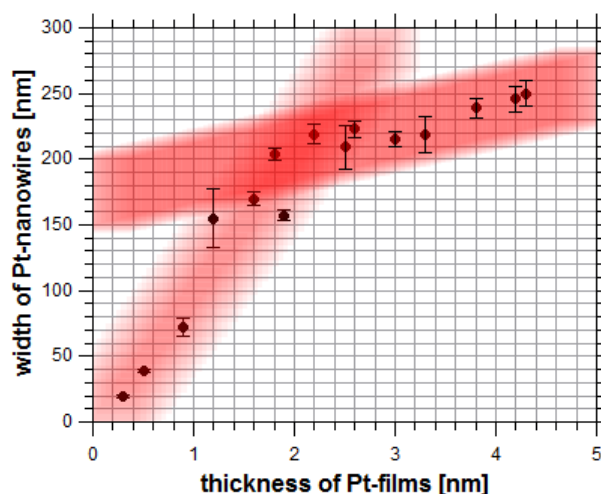


Figure 3. Dependence of the Pt-nanowire widths on the initial Pt-film thicknesses. The cross-section of both red lines indicates a change in the formation mechanism of LIPSS.

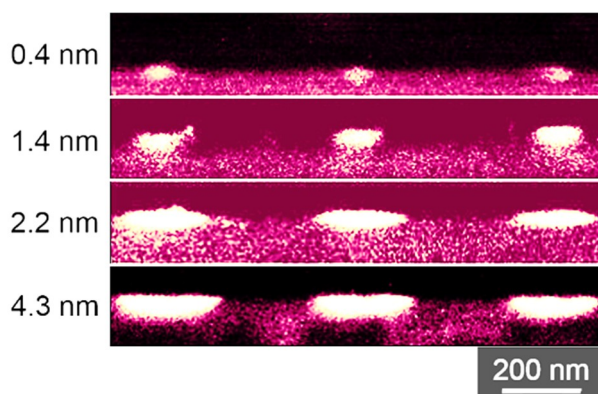


Figure 4. Backscattered electron images of Pt-wire cross-sections in relation to the initial Pt-films thicknesses.

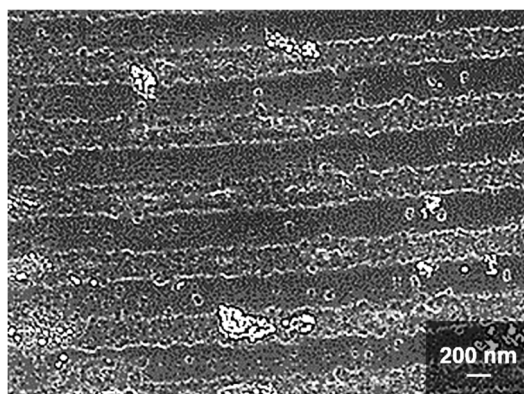


Figure 5. Etching image of a former Pt-LIPSS array. SEM image of a Pt-nanowire array obtained from LIPSS formation on Pt-films of 2.6 nm after etching with freshly prepared aqua regia and 1 M hydrofluoric acid.

LIPSS-generation by nanosecond-pulsed lasers typically yields fused nanostructures of high quality. This is attributed to the fact that incident light interacts with the diffracted light near the

surface of the sample, forming a periodic energy/heat pattern. The formation of the nanowires is mainly thermally driven, thus promoting the self-perfection of as-generated patterns by defect removal in the liquefied state [30]. In fact the propagating periodic heat pattern affects the silicon wafer surface as well (Figure 6), destroying the former crystalline surface and generating an amorphous layer.

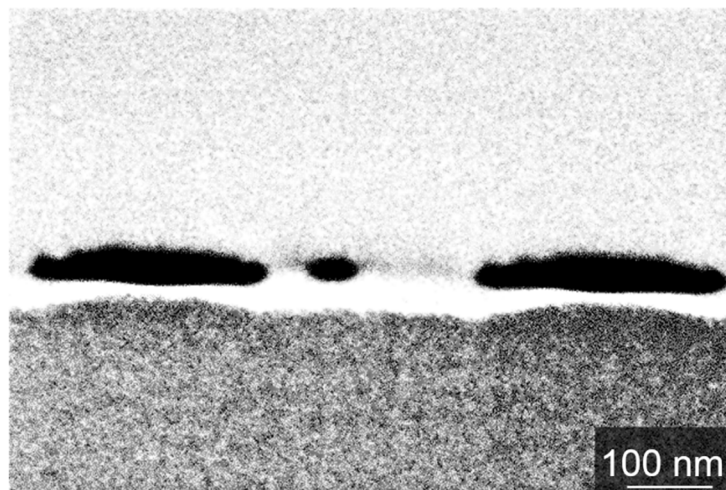


Figure 6. Dark field SEM image of a Pt-nanowire cross-section on silicon produced by focused ion beam slicing. Dark field SEM image of two Pt-nanowire cross-sections resulting from an initial 2.2 nm thick Pt-layer.

Considering a homogeneous illumination during LIPSS-generation, due to a standing wavefront of the laser, a periodic energy/heat intake into the sample occurs with a periodicity close to the wavelength of the laser light. Corresponding to the common theory of thermal LIPSS-formation, the material of the platinum layer accumulates in the local region of minimal energy. The amorphization of the silicon surface is maximal between the Pt-wires and minimal below. This observation strongly supports the theory of thermal LIPSS-formation.

The wafer crystallinity in the surface region disappears, forming an about 10 nm deep amorphous area, see Figure 7a, directly underneath the middle of the nanowire. In Figure 7b the amorphous depth of silicon increases as no protecting Pt-wire lies above.

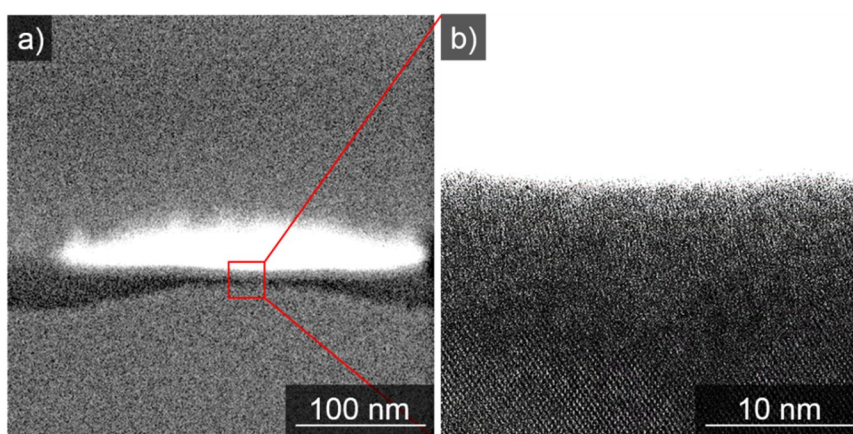


Figure 7. STEM images of a Pt-nanowire cross-section on silicon. STEM images of a Pt-nanowire cross-section resulting from an initial 2.2 nm thick Pt-layer. (a) The interface between the wafer and a Pt-wire. In (b) the area underneath the middle part Pt-wire is shown. Between platinum and the crystalline area of the silicon wafer, an amorphous region of roughly 10 nm thickness has formed.

Pulsed energy absorption causes liquefaction and even evaporation of the metallic top layer and up to a certain depth of the silicon substrate too. [31]. The post-pulse extremely rapid cooling leads to the formation of continuous nanowires in the ‘cold’ areas of the LIPSS pattern. This is accompanied by non-equilibrium alloying of platinum and silicon. The less platinum available on the surface the thinner nanowires formed. Nanowires formed from 5.7 nm Pt-films feature average widths of 149 nm, whereas 4.3 nm Pt-films yield nanowires with average widths of 250 nm (Figure 8). It appears as if Pt thin films in excess of 5 nm thickness lose material upon laser irradiation under LIPSS-conditions. We suppose that increased photothermal coupling eventually leads to plasma formation accompanied by the evaporation of platinum. The effect is actually visible during LIPSS formation on Pt-films of increasing thickness.

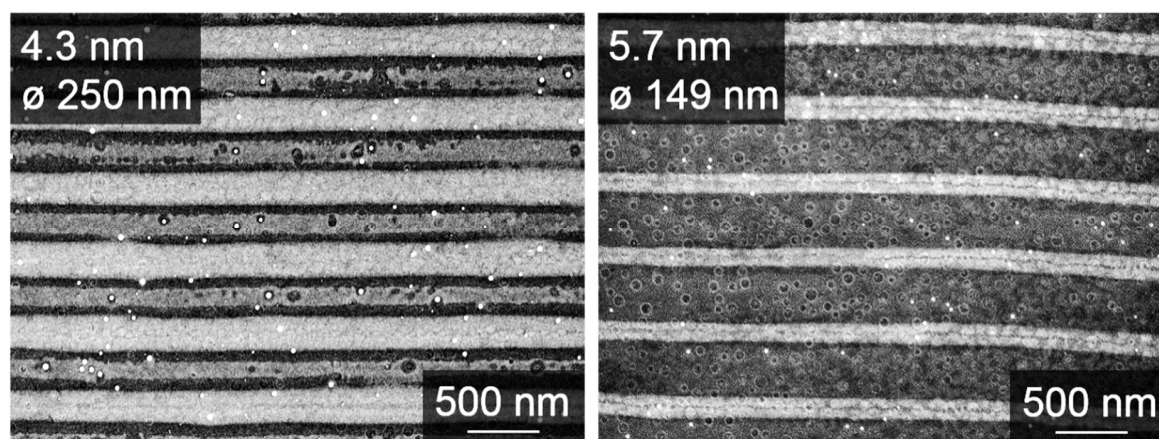


Figure 8. Critical Pt-film thickness for the occurrence of ablation effect. SEM images of Pt-nanowire arrays obtained from LIPSS formation on Pt-films of 4.3 nm (left) and 5.7 nm (right) thickness.

4. Conclusions

Highly ordered Pt-nanowire arrays featuring an average periodicity of 538 nm are generated by nanosecond-pulsed laser-induced self-organization (LIPSS) of Pt thin films supported by silicon. The widths of Pt-nanowires are tunable in a range from 20 nm to 250 nm by adjusting the thickness of Pt-films in the range from 0.3 nm to 4.3 nm. A linear relation between the Pt-film thickness and the resulting width of the Pt-nanowires is found for Pt-nanowires generated from Pt-films in the range from 0.3 nm to 2.2 nm thickness. For Pt-films from 2.2 nm to 4.3 nm thickness, only a marginal increase in nanowire width is observed, thus indicating self-limiting behavior in this range. This is caused due to a superposition of surface tension of the platinum and the alloying enthalpy of platinum and silicon. LIPSS formation on Pt-films with 5.7 nm thickness results in even lower nanowire widths of about 150 nm which is only about 60 % of the nanowire widths obtained by LIPSS formation on Pt-films of 4.3 nm thickness (Pt-nanowire width 250 nm). Alloy formation between platinum and silicon is identified to be the reason for observed deviations from the initially linear relationship between Pt-film thickness and resulting nanowire width. LIPSS uses the top-layer excitation to structure the substrate-forming metastable alloy-like hybrid material nanowires due to the non-adiabatic rapid heating and cooling rates caused by nanosecond-pulsed laser excitation. The silicon substrate undergoes surface amorphization corresponding to the periodicity of the nanowires, strongly supporting the model of a thermal generation process of LIPSS. Another factor is the loss of material for nanowire formation from Pt-films exceeding a thickness of about 5 nm.

Supplementary Materials: The Supplementary Materials are available online at <http://www.mdpi.com/2079-4991/9/7/1031/s1>.

Author Contributions: All authors contributed to the discussion and preparation of the manuscript. The final version of the manuscript was approved by all authors. Conceptualization, H.M.R.; Methodology, M.D.; Validation, M.D., H.M.R. and N.A.H.; Formal Analysis, M.D.; Investigation, M.D.; Resources, N.A.H.; Data Curation, M.D.;

Writing—Original Draft Preparation, M.D.; Writing—Review and Editing, H.M.R. and N.A.H.; Visualization, M.D.; Supervision, H.M.R. and N.A.H.; Project Administration, H.M.R. and N.A.H.

Funding: This research received no external.

Acknowledgments: The authors thank Michael Hellwig for TEM imaging.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Qazi, U.Y.; Javaid, R. A Review on Metal Nanostructures. *ANP* **2016**, *5*, 27–43. [[CrossRef](#)]
2. Yan, R.; Gargas, D.; Yan, P. Nanowire photonics. *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 569–576. [[CrossRef](#)]
3. Tong, H.; Ouyang, S.; Bi, Y.; Umezawa, N.; Oshikiri, M.; Ye, J. Nano-photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 229–251. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Sun, H.; Deng, J.; Qiu, L.; Fang, X.; Peng, H. Recent progress in solar cells based on one-dimensional nanomaterials. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1139–1159. [[CrossRef](#)]
5. Cui, Y.; Duan, X.; Hu, J.; Lieber, C.M. Doping and Electrical Transport in Silicon Nanowires. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5213–5216. [[CrossRef](#)]
6. Min, S.Y.; Kim, T.S.; Kim, B.J.; Cho, H.; Noh, Y.Y.; Yang, H.; Cho, J.H.; Lee, T.W. Large-scale organic nanowire lithography and electronics. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1773. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. Wan, Q.; Dattoli, E.N.; Fung, W.Y.; Guo, W.; Chen, Y.; Pan, X.; Lu, W. High-Performance Transparent Conducting Oxide Nanowires. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2909–2915. [[CrossRef](#)]
8. Bell, L.E. Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems. *Science* **2008**, *321*, 1457–1461. [[CrossRef](#)]
9. Dasgupta, N.P.; Sun, J.; Liu, C.; Brittman, S.; Andrews, S.C.; Lim, J.; Gao, H.; Yan, R.; Yang, P. 25th Anniversary Article: Semiconductor Nanowires—Synthesis, Characterization, and Applications. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2137–2184. [[CrossRef](#)]
10. Chan, C.K.; Peng, H.; Liu, G.; McIlwrath, K.; Zhang, X.F.; Huggins, R.A.; Cui, Y. High-Performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 31–35. [[CrossRef](#)]
11. Seisyan, R.P. Nanolithography in microelectronics: A Review. *Tech. Phys.* **2011**, *56*, 1061–1073. [[CrossRef](#)]
12. Imboden, M.; Bishop, D. Top-down nanomanufacturing. *Phys. Today* **2014**, *67*, 45–50. [[CrossRef](#)]
13. Gnilytskyi, I.; Derrien, T.J.Y.; Levy, Y.; Bulgakova, N.M.; Mocek, T.; Orazi, L. High-speed manufacturing of highly regular femtosecond laser-induced periodic surface structures. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 8485. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Reinhardt, H.M.; Bücker, K.; Hampp, N.A. Directed assembly of gold nanowires on silicon via reorganization and simultaneous fusion of randomly distributed gold nanoparticles. *Opt. Express* **2015**, *23*, 11965–11974. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Birnbaum, M. Semiconductor Surface Damage Produced by Ruby Lasers. *J. Appl. Phys.* **1965**, *36*, 3688. [[CrossRef](#)]
16. Young, J.F.; Preston, J.S.; Van Driel, H.M.; Sipe, J.E. Laser-induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass. *Phys. Rev. B* **1983**, *27*, 1155–1172. [[CrossRef](#)]
17. Reinhardt, H.; Kim, H.C.; Pietzonka, C.; Kruempelmann, J.; Harbrecht, B.; Roling, B.; Hampp, N. Self-organization of multifunctional surfaces—The fingerprints of light on a complex system. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3313–3318. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. Van Vechten, J.A. Experimental tests for boson condensation and superconductivity in semiconductors during pulsed beam annealing. *Solid State Commun.* **1981**, *39*, 1285–1291. [[CrossRef](#)]
19. Keilmann, F.; Bai, Y.H. Periodic surface structures frozen into CO₂ laser-melted quartz. *Appl. Phys. A* **1982**, *29*, 9–18. [[CrossRef](#)]
20. Nürnberger, P.; Reinhardt, H.M.; Kim, H.C.; Pfeifer, E.; Kroll, M.; Müller, S.; Yang, F.; Hampp, N.A. Orthogonally superimposed laser-induced periodic surface structures (LIPSS) upon nanosecond laser pulse irradiation of SiO₂/Si layered systems. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *425*, 682–688. [[CrossRef](#)]
21. Reinhardt, H.; Peschke, P.; Riedel, R.; Hampp, N. Mechanically metastable structures generated by single pulse laser-induced periodic surface structures (LIPSS) in the photoresist SU8. *Nanotechnology* **2018**, *29*, 305303. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

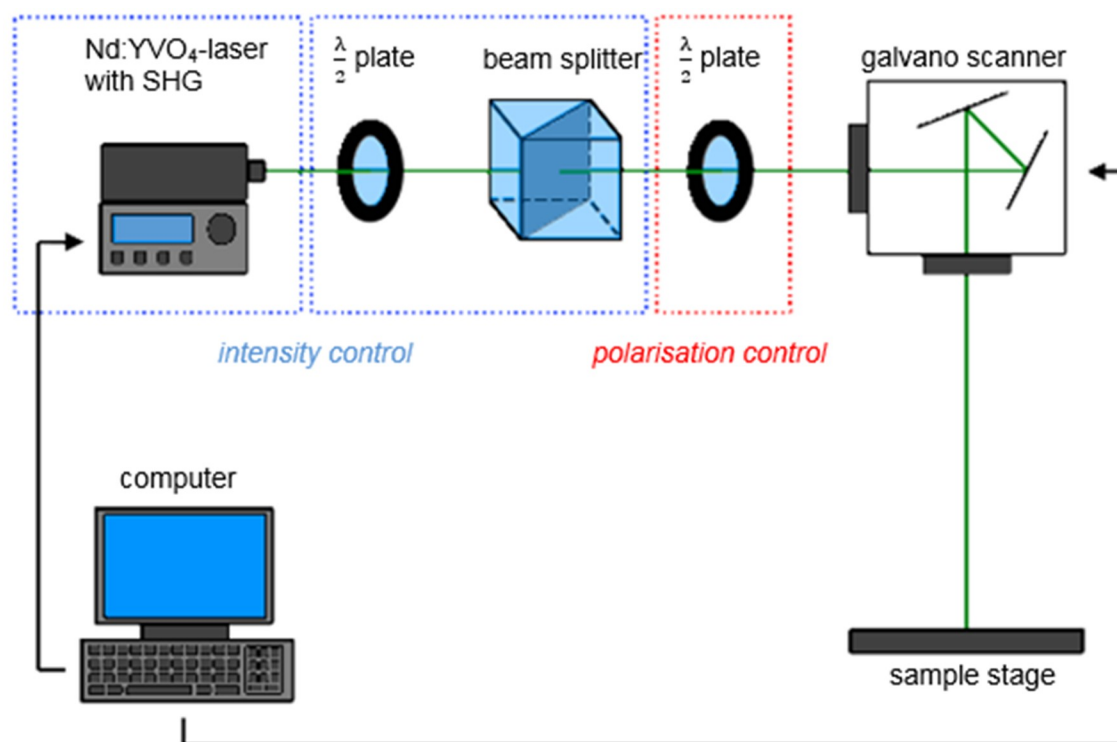
22. Rebollar, E.; Pérez, S.; Hernández, J.J.; Martín-Fabiani, L.; Rueda, D.R.; Ezquerro, T.A.; Castillejo, M. Assessment and formation mechanism of laser-induced periodic surface structures on polymer spin-coated films in real and reciprocal space. *Langmuir* **2011**, *27*, 5596–5606. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. Emmony, D.C. Laser mirror damage in germanium at 10.6 μm . *Appl. Phys. Lett.* **1973**, *23*, 598–600. [[CrossRef](#)]
24. Sipe, J.E.; Young, J.F.; Preston, J.S.; Van Driel, H.M. Laser-induced periodic surface structure. I. Theory. *Phys. Rev. B* **1983**, *27*, 1141–1154. [[CrossRef](#)]
25. Varlamova, O.; Costache, F.; Reif, J.; Bestehorn, M. Self-organized pattern formation upon femtosecond laser ablation by circularly polarized light. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 4702–4706. [[CrossRef](#)]
26. Garrelie, F.; Colombier, J.P.; Pigeon, F.; Tonchev, S.; Faure, N.; Bounhalli, M.; Reynaud, S.; Parriaux, O. Evidence of surface plasmon resonance in ultrafast laser-induced ripples. *Opt. Express* **2011**, *19*, 9035–9043. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
27. Bonse, J.; Höhm, S.; Kirner, S.V.; Rosenfeld, A.; Krüger, J. Laser-Induced Periodic Surface Structures—A Scientific Evergreen. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2017**, *23*. [[CrossRef](#)]
28. Bäuerle, D. *Laser Processing and Chemistry*, 4th ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2011; pp. 623–676.
29. Isenor, N.R. CO₂ laser-produced ripple patterns on Ni_x P_{1-x} surfaces. *Appl. Phys. Lett.* **1977**, *31*, 148–150. [[CrossRef](#)]
30. Stephen, Y.C.; Xia, Q. Improved nanofabrication through guided transient liquefaction. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 295–300.
31. Reinhardt, H.; Bucker, K.; Yang, F.; Nürnberger, P.; Hampp, N.A. Highly Dynamic Alloying and Dealloying in the Model System Gold-Silicon (AuSi). *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 5462–5466. [[CrossRef](#)]



© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Formation of Highly Ordered Platinum Nanowire Arrays on Silicon via Laser-Induced Self-Organization

Following image shows the scheme of the used laser setup.



Supplementary Figure S1. Scheme of the used laser setup.

A Nd:YVO₄-laser with second harmonic generation-crystal illuminates the sample through a $\lambda/2$ plate, followed by a beam splitter regulating the intensity of the beam. The polarisation of the laser beam is controlled via a second $\lambda/2$ plate. A Galvano scanner is used to move the laser spot over the sample.

9.2 Assembling Carbon Nanotube Architectures

M. Dasbach, M. Pyschik,
V. Lehmann, K. Parey,
D. Rhinow, H. Reinhardt,
N. Hampp
ACS Nano **14** (2020)
DOI: 10.1021/acsnano.0c01606



9.2.1 Kurzzusammenfassung und Darstellung der Eigenleistung

Diese Publikation beschreibt die Ausbildung von MWCNT-Strukturen auf Edelstahl AISI 304 (EN AW 1.4301) mittels CVD-Prozess. PLiD der Oberflächenregion durch bei 532 nm emittierender Laserstrahlung führt zu der Ausbildung metalloxidischer Nanopartikelfelder mit definierter Dichte. Die Reduktion dieser Partikel wird in einer Ar/H₂-Athmosphäre (10% H₂) bei 750 °C durchgeführt, wobei sich katalytische Nanopartikel für das CNT-Wachstum ausbilden. Ethylen wird als Reaktivgas für die CNT-Synthese verwendet. Die CNT-Länge und -Morphologie steht in direkter Abhängigkeit zur Katalysatorpartikeldichte, welche über die Anzahl der auf der Oberfläche ablaufenden PLiD-Prozesse reguliert werden kann. Innerhalb eines schmalen Parameterfensters können VACNT-Felder von ~500 µm Länge erhalten werden. Bei intensiverer Laserbehandlung findet eine dreidimensionale Entnetzung der Oberfläche statt, welche in der Bildung sogenannter *cauliflower*-Strukturen resultiert. Die hohe lokale Auflösung der Laserprozessierung ermöglicht die Generierung unterschiedlicher CNT-Morphologien in mikroskaliger Größenordnung.

Die Experimente und Analysen wurden von mir durchgeführt und von Markus Pyschik und Viktor Lehmann unterstützt. Die TEM-Messungen wurden von Dr. Kristian Parey und Prof. Dr. Daniel Rhinow durchgeführt. Dr. Hendrik Reinhardt lieferte wichtige Vorarbeiten für die Studie. Prof. Dr. Norbert Hampp betreute und leitete die Studie.²

²Das folgende Manuskript wurde mit Genehmigung der American Chemical Society angehängen.

Assembling Carbon Nanotube Architectures

Michael Dasbach, Markus Pyschik, Viktor Lehmann, Kristian Parey, Daniel Rhinow, Hendrik M. Reinhardt, and Norbert A. Hampp*



Cite This: *ACS Nano* 2020, 14, 8181–8190



Read Online

ACCESS |



Metrics & More



Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: Well-defined multiwalled carbon nanotube structures are generated on stainless steel AISI 304 (EN AW 1.4301) by chemical vapor deposition. Pulsed laser-induced dewetting (PLiD) of the surface, by 532 nm nanosecond laser pulses, is utilized for the preparation of metal oxide nanoparticle fields with a defined particle number per area. The reduction of the precursor particles is achieved in an Ar/H₂ (10% H₂) atmosphere at 750 °C, thereby generating catalytic nanoparticles (c-NPs) for carbon nanotube (CNT) growth. Ethylene is used as a precursor gas for CNT growth. CNT lengths and morphology are directly related to the c-NP aerial density, which is dependent on the number of dewetting cycles during the PLiD process. Within a narrow window of c-NP per area, vertically aligned carbon nanotubes of great lengths are obtained. For more intense laser treatments, three-dimensional dewetting occurs and results in the formation of cauliflower-like structures. The laser process enables the creation of all kinds of CNT morphologies nearby on the microscale.

KEYWORDS: carbon nanotubes, pulsed laser-induced dewetting, catalytic nanoparticles, vertically aligned CNTs, cauliflower structures



In recent years, much research has focused on nanotechnology and nanocomposites. Carbon nanotubes (CNTs), due to their multifunctional properties, are promising candidates in these fields of applications. Their high compression strength,¹ ballistic conduction,² and superhydrophobicity,³ as well as their light weight and high aspect ratio, make them favorable additives for composite materials such as polymers,⁴ ceramics,⁵ and metals⁶ with applications as sensors,⁷ transistors,⁸ energy and data storage devices,^{9,10} solar cells,¹¹ and human health devices.¹² Most commonly, chemical vapor deposition (CVD) is used for the generation of CNTs since the amount of generated CNTs is superior compared to arc discharge or laser ablation techniques.¹³ For both quality and quantity of CNTs generated by CVD, the catalyst performance is a crucial factor. Typically, nanoparticles of transition metals such as iron, cobalt, or nickel are used. However, other metals, such as chromium, have been found, which although not functioning as catalysts themselves, can improve the catalytic properties of the sample.¹⁴ The size and form of the particles define the resulting diameter of the generated nanotubes. During the CVD process, the hydrocarbon gas gets cracked into hydrogen and carbon at the surface region of the particles, whereby carbon dissolves in the catalyst, generating a carbon-supersaturated state, which afterward results in tubelike precipitation of carbon on the surface.¹⁵ Under continuous carbon feed, the structure rises, with the catalyst nanoparticle embedded at the tip (tip growth)

or the base (base growth) of the evolving CNT.¹⁶ The adsorption between particle and substrate controls the growth mechanism.¹⁷ Recently, stainless steel gained significant attention due to its great accessibility and the advantage of providing catalysts for CNT growth, as well as being a conductive substrate. Direct growth of CNTs on stainless steel offers the possibility of transferring CNT functionalities directly onto the metal, delivering a better connection between substrate and CNTs. It was found that the mechanical performance of CNTs is dependent on the surface morphology as well as the exact material composition of stainless steel.¹⁸ The good processability of stainless steel enables a wide range of substrate structures, such as meshes,¹⁹ tubes,²⁰ powders,²¹ or thin foils,²² making it promising for multiple applications. Therefore, there are plenty of strategies for generating CNTs directly on stainless steel, such as radio frequency-powered plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD),²³ microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD),²⁴ or flame synthesis.²⁵ However, those techniques typically lack good alignment or require intensive pretreatments. Preceding

Received: February 24, 2020

Accepted: June 18, 2020

Published: June 18, 2020



ACS Publications

© 2020 American Chemical Society

8181

<https://dx.doi.org/10.1021/acsnano.0c01606>
ACS Nano 2020, 14, 8181–8190

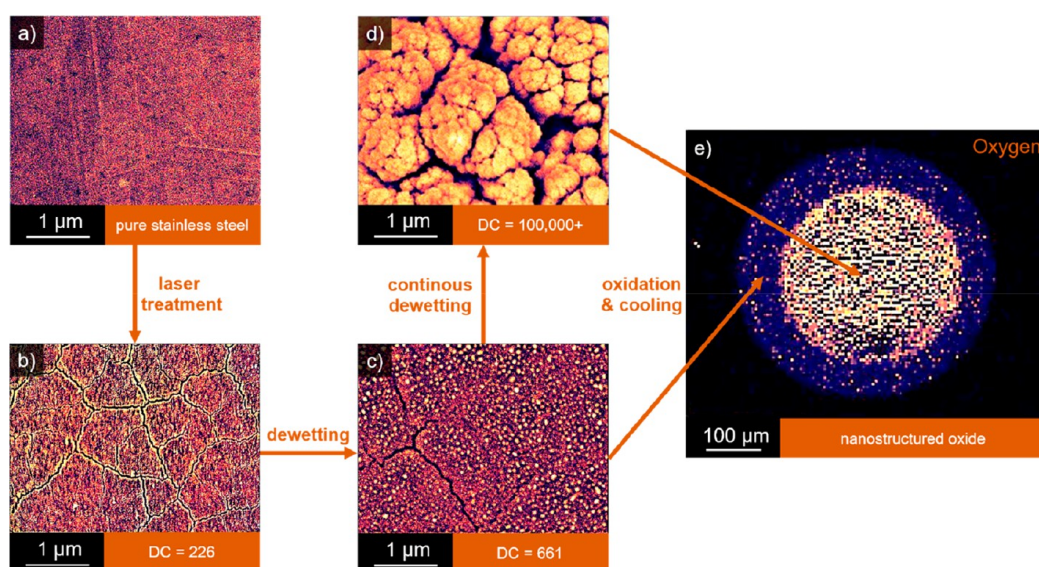


Figure 1. Preparation of stainless steel substrates for CNT growth by pulsed laser-induced dewetting (PLiD). Stainless steel surface (a) before and (b–d) after defined numbers of PLiD steps (secondary electron, SE, detector). The number of metal oxide NPs on the surface is related to the number of DCs applied. (e) Oxygen analysis (energy dispersive X-ray, EDX, detector) of an area where a high density (middle) and a low density (surrounding ring) of oxidized nanoparticles have been prepared. The repetition of the process changes the morphology of the particles, enabling the adjustment of their catalytic properties. During the following CVD process, the surface gets reduced, forming metallic c-NPs, which enable the CNT growth. $\varphi = 0.34 \text{ J cm}^{-2}$.

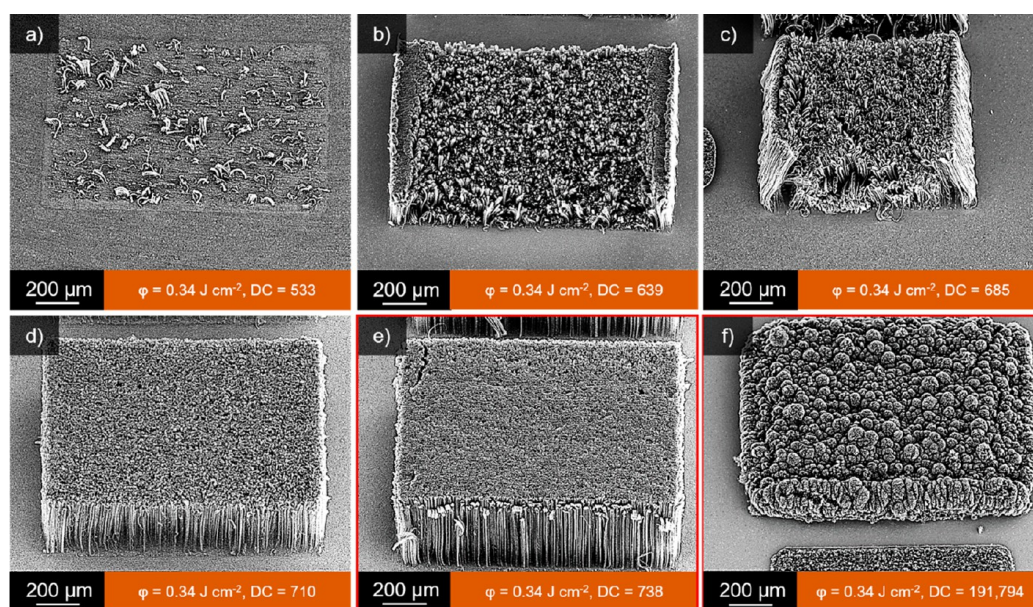


Figure 2. CNT growth on differing catalyst densities per area. (a–f) Catalyst precursors were synthesized with an increasing number of DCs with all other parameters left constant: (a) DC = 533, (b) DC = 639, (c) DC = 685, (d) DC = 710, (e) DC = 738, (f) DC = 191,794, $\varphi = 0.34 \text{ J cm}^{-2}$. Picture angle 40° . (e, f) (red framed) Two selected preparation conditions used for all further discussions.

oxidation of the stainless steel surface increases the yield of CNTs obtained during the CVD process because oxidation leads to an increase of the surface area as well as an increase in the density of crystallographic defects.¹⁹ Both propagate the treated regions for CNT growth as soon as the reduction to metallic nanoparticles during CVD treatment occurs.^{26,27} Besides the nanoparticles, surface crevices also appear to be a crucial parameter for a number of catalytic sites.²⁸ A promising method for catalyst particle generation is the use of

pulsed lasers, stimulating the surface for CNT growth.^{29,30} In recent studies, we showed that by pulsed laser-induced dewetting (PLiD) of a stainless steel surface the catalytic properties of laser-generated nanoparticles may be optimized very precisely.³¹ Dewetting cycles (DCs) of PLiD are known to provide rapid thermal heating and cooling rates of up to 10^{10} K s^{-1} .³² Rapid temperature dissipation from the surface region into the bulk causes supercooling of the surface, thus leading to the quenching of metastable intermediate states.^{33–35} In this

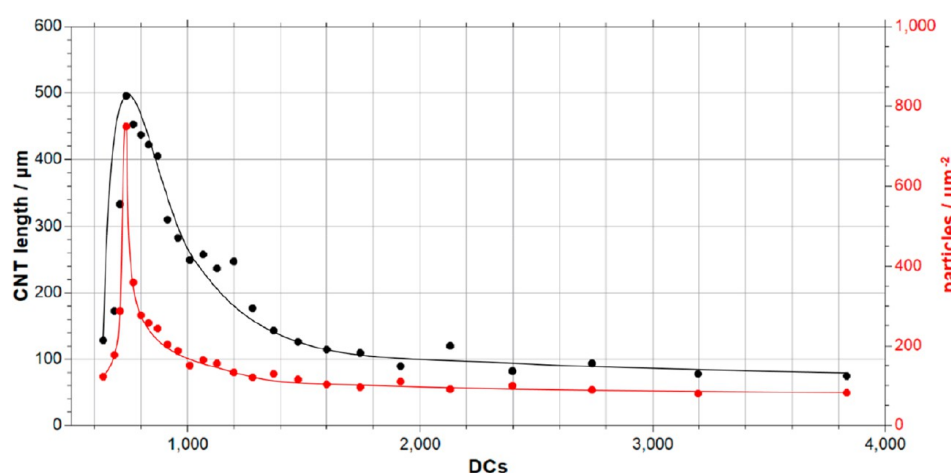


Figure 3. CNT lengths (left axis) obtained as a function of particle density (right axis) compared to the underlying number of DCs. $\varphi = 0.34 \text{ J cm}^{-2}$ (see also Figure S1).

study, we take a closer look at the growth behavior of CNTs in reliance on the underlying catalyst density per area, which is dependent on the laser treatment of the sample. We demonstrate optimized parameters for obtaining vertically aligned CNTs (VA-CNTs) on surface-dewetted stainless steel substrates and compare them to CNTs obtained from three-dimensional dewetted cauliflower-like surface structures (CF-CNTs). The degree of dewetting is controlled by the number of laser pulses interacting with the sample surface. Each pulse triggers a DC, promoting the generation of spherical nanoparticles and initiating crevices and three-dimensional dewetting culminating in cauliflower structures. Controlling the surface structure of stainless steel facilitates controlling the CNT growth behavior itself by adjusting the amount of c-NPs per area.

RESULTS AND DISCUSSION

During laser processing the stainless steel surface melts, provoking an unstable surface state which relaxes by forming crevices and dewetting of the liquefied metal film into oxidized nanoparticles. Repetition of this process leads to changes in the morphology of the particles and the underlying surface, enabling the adjustment of catalytic properties of the sample itself, without the necessity to add additional catalytic material. During the CVD process, the oxidized precursors are reduced to metallic particles, forming the catalysts for CNT growth. The whole synthesis process is depicted in Figure 1.

Figure 1 shows the generation process of oxidized nanoparticles during PLiD. Each particle generation process is triggered by a new dewetting pass, *i.e.*, by an additional laser pulse interacting with the sample. The number of DCs precisely controls the amount, as well as the geometry, of the resulting particles, in turn generating the catalysts for CNT growth. Generally, the use of stainless steel as a catalyst for CNT growth is somehow complicated. When untreated, the stainless steel surface is layered by a protective chromium oxide layer, prohibiting carbon absorption during the CVD process.^{19,36} Typically the eradication of the protective layer and further on the generation of the catalytic particles of stainless steel are obtained *via* plasma treatment²³ or surface etching, whereby particular catalysts are formed by increasing the surface roughness of the sample by acids, such as hydrochloric acid³⁷ or sulfuric acid.³⁸ The superiority of

PLiD lies in the fact that no chemical pretreatment of the sample is required, making it less time-consuming, as well as easier and more precise to adjust.

For the generation of VA-CNTs, we found 738 DC at a pulse fluence of $\varphi = 0.34 \text{ J cm}^{-2}$ to be optimal. These conditions correspond to a c-NP density of about 750 nanoparticles/ μm^2 . In Figure 2e, a field of VA-CNT, grown with the parameters mentioned above, is shown. The density of CNTs is optimal for a self-stabilizing effect, leading to a well-aligned structure with a CNT length of 500 μm . Figure 2 shows the relation between the DCs applied to the sample and the resulting CNT growth behavior. From (a) to (f) the number of DCs increases, with a drastic final raise from (e) to (f). All CNTs were obtained under identical CVD conditions. Figure 2a shows a sample with 533 DCs where only a few nanotubes are found after CNT growth. The catalyst density of the sample is quite low, not even resulting in a fully covered surface. When the amount of DCs is adjusted the number of grown CNTs increases, too. Six hundred thirty-nine DCs already lead to a fully overgrown surface (Figure 2b), but the CNTs are not aligned. Starting from 685 DCs the surface conditions lead to a somehow erected CNT growth, indicating the vertical alignment of the nanostructures. In Figure 2d,e, fully VA-CNTs are obtained, however, still differing in size and density. The less dense catalyst field obtained from 710 DCs (Figure 2d, in comparison to the one obtained from 738 DCs, Figure 2e, leads to less dense CNT growth. In addition, the lower particle amount in Figure 2d leads to an earlier carbon saturation of the catalysts during CVD, resulting in a shorter length of the CNTs. When the amount of DCs is drastically increased, the growth behavior of the CNTs also changes (Figure 2f). Instead of growing vertically, the CNTs tend to rise chaotically, generating a bulged structure lacking any alignment.

The change in the CNT growth behavior is caused by a change in the surface structure of stainless steel. Each DC not only triggers the formation of nanoparticles but also leads to the formation of crevices, destroying the top layer of the surface and leading to a significant increase of the surface roughness. This quasi three-dimensional dewetting process generates so-called cauliflower structures and completely disintegrates the surface of the sample. The obtained structure consists of multiple nanostructured microstructures, without

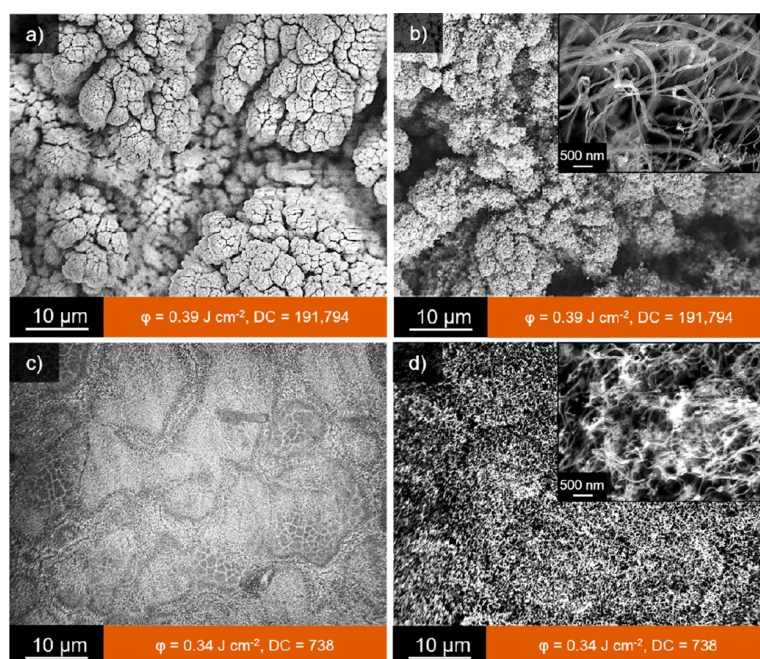


Figure 4. Comparison of three-dimensional dewetted, so-called cauliflower-like field (a and b), and two-dimensional dewetted catalyst field (c and d), before (a and c) and after (b and d) CNT growth. a) $\phi = 0.39 \text{ J cm}^{-2}$, DC = 191,794 c) $\phi = 0.34 \text{ J cm}^{-2}$, DC = 738. (Insets in b and d show magnified images of the CNT fields.)

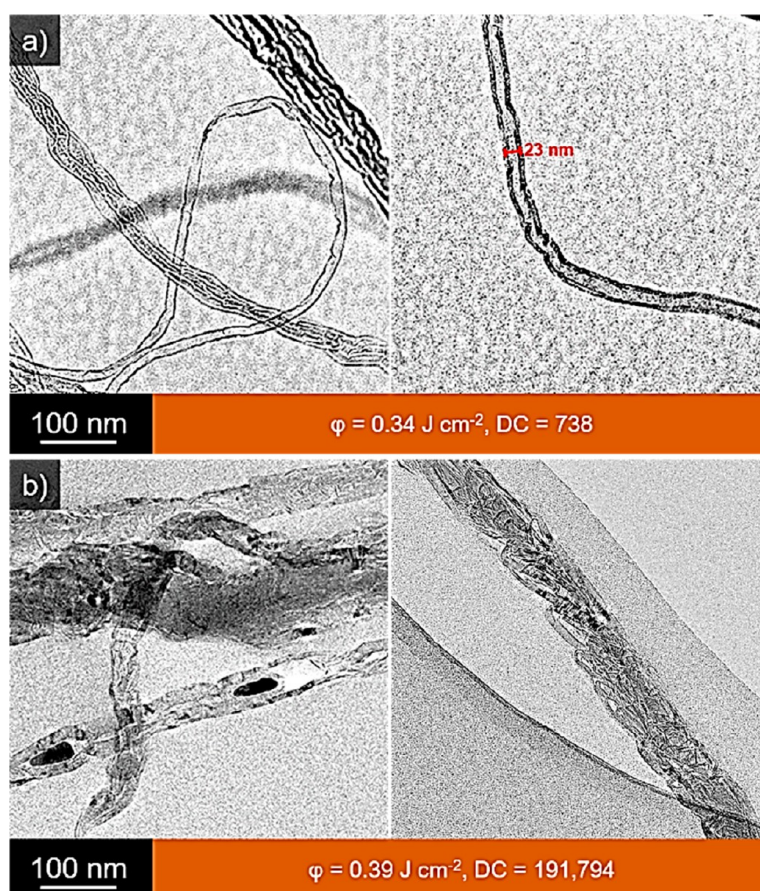


Figure 5. TEM images of (a) VA-CNTs and (b) CF-CNTs. (a) Width of the VA-CNTs match the c-NP size. $\phi = 0.34 \text{ J cm}^{-2}$, DC = 738. (b) CF-CNTs contain multiple c-NPs. $\phi = 0.39 \text{ J cm}^{-2}$, DC = 191,794.

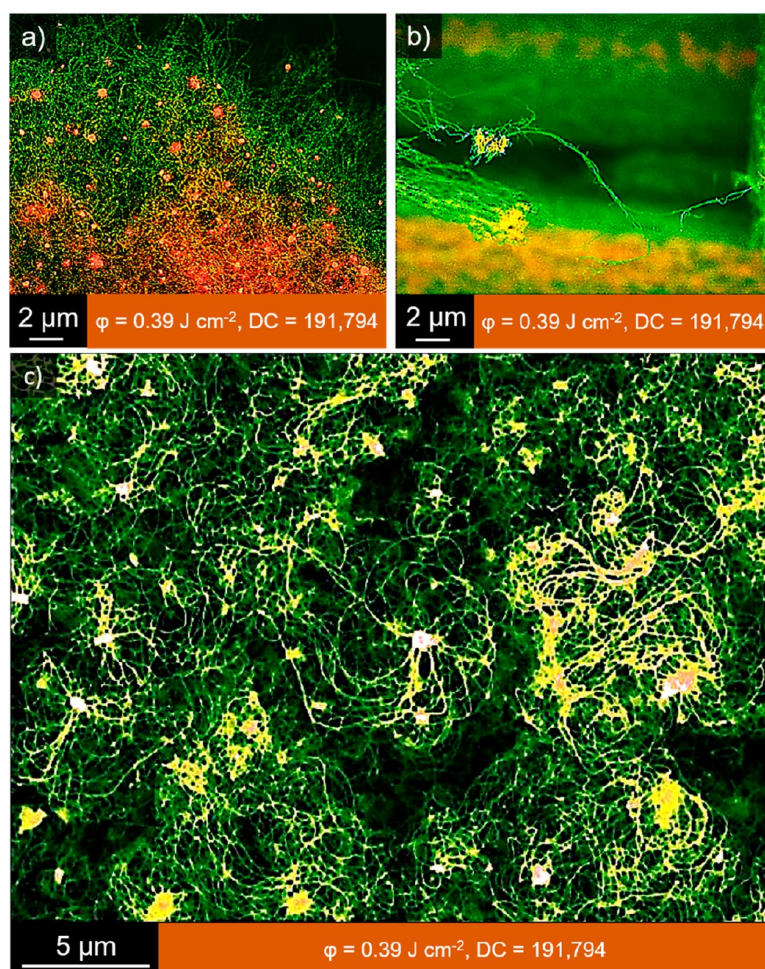


Figure 6. CF-CNTs with entrapped metal clusters. Carbon structures are pictured in green, whereby metallic catalysts are illustrated red/yellow. (a, b) Overlay of secondary and backscattered electron detectors. (c) Secondary electron image. $\phi = 0.39 \text{ J cm}^{-2}$, DC = 191,794.

any kind of order, however, still containing dewetted particles. When comparing the catalytic growth conditions VA-CNTs can be produced over a broad number of underlying DCs. When rising the number of DCs, once good stabilization is reached, CNTs always tend to grow vertically aligned until CF structures occur. Following a comparison of the obtained length, as well as particle density per μm^2 and the underlying DCs are given in Figure 3. It strikes that ideal growth conditions can only be reached by a well-defined number of DCs. However, CNTs with a length of roughly $100 \mu\text{m}$ can be generated over a large range of underlying DCs. Once surpassing 4000 DCs cauliflower-type development is introduced, making it impossible to determine the exact CNT length.

When comparing obtained CNT lengths and the underlying c-NP density, both can be found culminating in a rather narrow window around 738 DCs. Even a small deviation from the optimal c-NP density leads to a massive decrease in CNT length, picturing the sensitivity and relevance of the catalytic system.

In Figure 4, a cauliflower-like surface structure, (a) and (b), is compared with a VA-CNT sample, (c) and (d), before, (a) and (c), and after CNT generation, (b) and (d). When comparing the raw catalyst fields, the enormous change in the surface structure, due to three-dimensional dewetting, is seen.

Cauliflower structures consist of inhomogeneous bulky outgrowths, whereas the two-dimensional dewetted sample is almost planar. Analogous to the catalyst layer structure, also the order of the obtained CNTs differs. Due to the three-dimensional catalyst distribution CF-CNTs tend to grow chaotically, lacking any form of alignment. Two-dimensional catalyst arrays in contrast lead to homogeneous CNT films, self-stabilizing as VA-CNTs.

When taking a closer look at the appearance of the carbon structures arising from a cauliflower surface, a combination of carbon nanofibers (CNFs) and CNTs is found. Diameters of filamentous carbon structures, arising during CVD, strongly depend on the diameter of the underlying catalysts. Catalytic structures with a diameter below 60 nm trigger multiwalled CNTs (MWCNTs), whereas structures with a diameter above 60 nm strongly favor the generation CNFs.³⁹ For both dewetting conditions, VA-CNTs, and CF-CNTs, catalyst diameters below 60 nm can be found (VA-CNTs: $26.3 \text{ nm} \pm 2.4 \text{ nm}$; CF-CNTs: $16.2 \text{ nm} \pm 1.7 \text{ nm}$) enabling the growth of MWCNTs. However, as indicated in Figure 4a), the massive surface treatment, in the case of CF-CNT catalysts, leads to the development of bulky structures above 60 nm in diameter. The different diameters of the carbon structures resulting from the combination of nanoparticles and the bulky primary structure, lead to the development of CNTs as well as CNFs. For

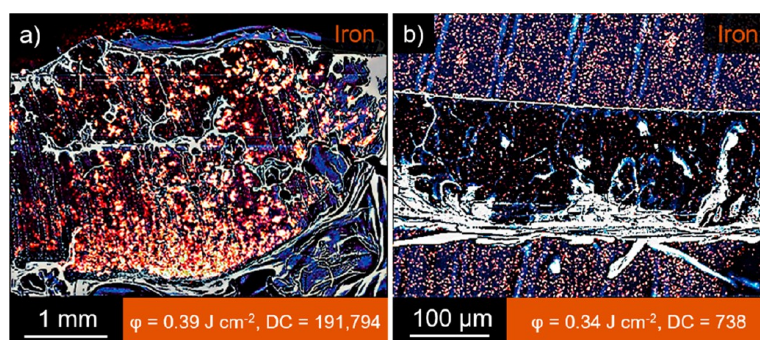


Figure 7. Cross sections of CF-CNT (a) and VA-CNT (b) silicone films. The CNTs on top of the steel substrates were soaked with silicone, polymerized, and removed from the substrates. SE images (bluish) are superimposed with the corresponding iron EDX mappings (orange). a) In the CF-CNT films, the iron nanoparticles (red) are found throughout the whole film. b) A different picture is seen in the VA-CNT films, where almost any iron nanoparticles are inside the film. (a) $\varphi = 0.39 \text{ J cm}^{-2}$, DC = 191,794; (b) $\varphi = 0.34 \text{ J cm}^{-2}$, DC = 738.

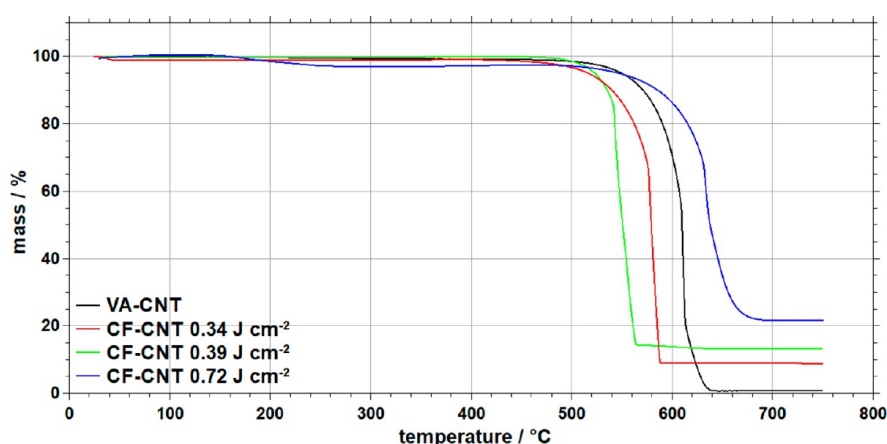


Figure 8. Thermogravimetric analysis (TGA) of VA-CNTs and CF-CNTs. VA-CNT catalysts: $\varphi = 0.34 \text{ J cm}^{-2}$, DC = 738. CF-CNT catalysts: $\varphi = 0.34 \text{ J cm}^{-2}$, 0.39 J cm^{-2} and 0.72 J cm^{-2} , DC = 191,794. The higher the fluence applied, the higher the contained metal content is. (see also Figure S2).

consistency reasons, structures arising from cauliflower catalysts will further on still be mentioned as CF-CNTs. In Figure 5 TEM images of VA-CNTs (a) and CF-CNTs (b) are shown.

For both VA-CNTs and CF-CNTs, nanotubes can be identified, consisting of a well-defined cylindrical wall layer. VA-CNTs exhibit a diameter of 23 nm, identical to the underlying catalyst particle size. However, in the case of CF-CNTs embedded particles can also be found, increasing the total diameter of the CNTs. Additionally, CNFs consisting of stacked cones of graphene can be obtained.

Besides the c-NP density and size on the surface, also the catalyst adhesion to the substrate surface affects the CNT growth. Due to the disintegration of the top layer of the substrate, the c-NPs are less likely to remain on the surface during the CNT growth proceeds. Parts a and b of Figure 6 show a SE and backscattered electron (BSE) overlay of CF-CNTs. A large amount of remaining c-NP (red/yellow) in the CNT matrix indicates the relatively low adhesion between the substrate and the c-NPs. However, the catalysts are not only embedded in the nanotubes but rather remain in a clustered arrangement. The whole particle clusters get released from the surface during the growth process and are entwined by CNTs. In Figure 6b, a catalyst cluster of roughly $2 \mu\text{m}$ diameter carried by a CNT strain is presented. The lifted c-NP remains

active during the CNT growth process, providing a base for new carbon adhesion. Figure 6c shows catalyst clusters functioning as seeds for multiple nanotubes at once. However, this leads to a loss of order, since the CNTs grow in any direction.

For the comparison of the amount of c-NPs, the CNT samples were soaked with silicon. Subsequently, cross sections of the obtained films were prepared and analyzed *via* EDX mapping. In previous studies of our group, iron was found to be the main catalyst relevant for CNT generation from a laser-treated stainless steel sample.³¹ In addition, near edge local atomic investigation studies by energy loss spectroscopy (EELS) showed that during CNT growth on stainless steel, small particles get embedded into the nanotube, consisting of no other alloy material but iron.⁴⁰ Figure 7 shows an overlay of SE images (blue) and an iron EDX mapping (orange) of cross sections soaked with silicon. Figure 7a shows the cross-section of CF-CNTs, whereas in Figure 7b the VA-CNT cross-section is pictured. CF-CNTs contain plenty of catalyst particles, mainly located at the top and the bottom of the film, but also distributed throughout the whole film. Depending on the surface morphology, stainless steel shows both base and tip growth mechanism. Base growth conditions can be found when the surface gets reconstructed into “nanohills”, but remain more or less plane. However, a tip growth mechanism

can be found when surface breakups exist, typically leading to an increase in CNT diameter.³⁹ The relatively broad distribution of “base and tip growth zone” is due to the low order in the growth direction. This chaotic spreading, as well as the fact of lifting whole particle clusters, contributes to a less defined base and tip zone. In contrast, EDX analysis of VA-CNTs shows practically no iron remaining inside the CNT film.

When comparing both sample types *via* thermogravimetric analysis, the portion of remaining metal particles is analyzed quantitatively. Figure 8 shows TGA data of different CF-CNTs samples and VA-CNTs. The amount of catalysts remaining in the sample correlates to the applied laser fluence. An increase of the energy leads to a stronger disintegration of the surface and, thus, to a higher amount of catalyst clusters only weakly attached to the surface and easy to be lifted off. In parallel, a massive increase in the yield of CNTs is observed. For CF-CNTs metallic amounts of 21.5%, 13.2%, and 8.8% were found, dependent on the laser pulse fluence (0.72, 0.39, 0.34 J cm⁻²). In contrast, TGA analyses of VA-CNTs show only a metallic amount of 0.7%, 10- to 30-fold less than with CF-CNTs. The high amount of catalysts in the CF-CNTs has two effects. First, the yield of the generated CNTs drastically increases, since any catalyst acts as a seed for multiple nanotubes. Due to the catalyst lifted off a somehow lamellar catalyst system is obtained, leading to a multiorigin CNT network of great length. Due to the primary cauliflower-like surface of the sample, vertical stacking of catalysts cannot be achieved. Compared to typical lamellar catalyst stacking methods, such as by a fluidized bed catalyst, the obtained CNTs show very low order⁴¹ but provide a great yield, are easy to adjust by varying the pulse fluence of the laser. Second, iron, as a ferromagnetic material, leads to a magnetizable CNT structure. The left image in Figure 9 shows a CF-CNT bundle of about 20 mm length. To the right, a part of a CF-CNT bundle is lifted by a small samarium–cobalt magnet.

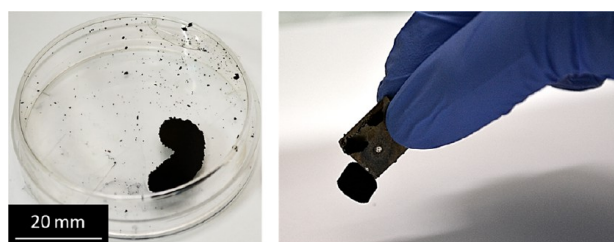


Figure 9. Photography of a CF-CNT bundle. The left image shows a CNT bundle, grown on a cauliflower catalyst field ($\phi = 0.72$ J cm⁻², DC = 191,794). The size of the bundle is about 20 mm. On the right side, a piece of such a CNT bundle is attracted by a samarium–cobalt magnet.

The obtained catalyst geometry on stainless steel can be adjusted very precisely by PLiD, allowing the design of any form of catalytic systems on a sample. In Figure 10 a treelike CNT structure is obtained by combining a cauliflower catalyst field in the central region, surrounded by VA-CNTs. VA-CNTs hereby function as shaping cage, defining the orientation of the CF-CNT and thus limiting the degree of chaotic growth behavior. Once the size of the CF-CNTs surpasses the VA-CNT size, the limitation in growth direction vanishes, resulting again in multidirectional propagation.

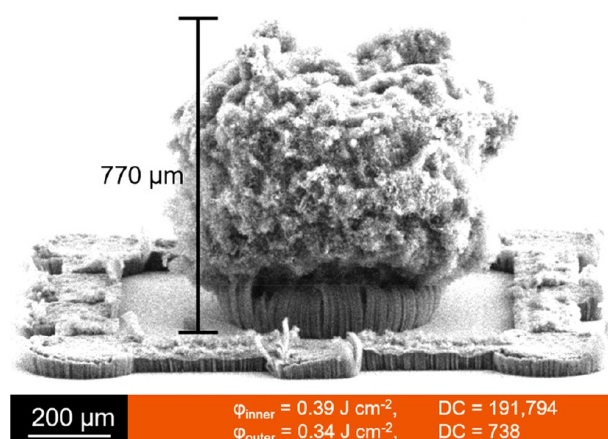


Figure 10. Combination of two-dimensional dewetted (VA-CNT) and three-dimensional dewetted, cauliflower-like catalyst systems. CF-CNTs were produced in an inner circular region surrounded by a two-dimensional dewetted catalyst field. During the growth process, the VA-CNTs in the outer sphere stabilize the growth of the chaotically growing CF-CNTs in the center. CF-CNT area: $\phi = 0.39$ J cm⁻², DC = 191,794, VA-CNT area: $\phi = 0.34$ J cm⁻², DC = 738. Picture angle 80°. (Details of the growth kinetics are found in Figure S3).

The control of the growth behavior, size, density, and orientation of CNTs enables the design of microarchitectures. De Volder *et al.* achieved microstructures of CNTs by combining multiple catalyst systems, as well as adjustment of the size and form of the underlying catalyst particles by using lithographic masks.⁴² For postprocessing structuring of CNTs water can be used. Qu *et al.* showed that the capillarity effect of CNTs can be exploited to reconstruct the appearance of CNT forests.⁴³ However, the process of PLiD can be performed maskless and no additional postgrowth treatment is needed. A demonstration of the potential is given in Figure 11 in a more complex structure.

In general, the possibility of locally growing CNTs is highly promising for applications like transistors, field emitters, or sensors. Therefore, plenty of research has been undertaken to obtain locally controlled CNT growth, such as removing parts

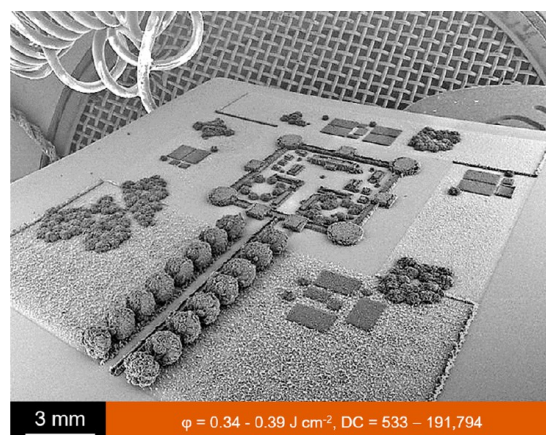


Figure 11. Microarchitecture of a CNT-castle surrounded by a CNT-park. Picture angle 40°.

of the catalyst layer by lithographic methods.^{44–47} However, even if enabling the local growth, these methods typically lack the possibility of size control of the obtained CNTs. Therefore, local heat controlled techniques by microresistive heaters⁴⁸ or laser-assisted CVD (LACVD)⁴⁹ got developed, though being complicated in implementation. Generating catalysts by PLiD enables locally differing growth of CNTs with sharp edges, by just controlling the used laser parameters, providing an easy, fast, and highly controllable catalyst generation method.

CONCLUSIONS

We have presented different growth behaviors of CNTs, depending on the catalyst density per area on the surface, which may be precisely tuned by the number of PLiD cycles applied to produce the catalytic nanoparticles. All experiments were done on simple stainless steel, AISI 304 (EN AW 1.4301). Increasing the numbers of DCs leads to an increase in catalyst precursor particles. Dependent on the particle density, CNT growth occurs more or less aligned. At the experimental conditions employed an optimum for VA-CNT growth was found at 738 DCs at a laser pulse fluence of $\varphi = 0.34 \text{ J cm}^{-2}$. When drastically increasing the amount of DCs, the surface of the sample completely disintegrates, producing huge amounts of catalytic nanoparticles on a rough cauliflower-like substrate surface. CVD then creates a chaotic CNT growth. Catalysts are entrapped by the growing CNTs and distributed throughout the forming CNT network. A high amount of metallic particles in the obtained CNT network supports this model. Each particle lifted by the nanotubes serves as a seed for additional CNTs, leading to a distributed catalyst system, increasing the total height of the structure. The number of metallic particles is directly related to the used total laser pulse fluence. The advantage of laser-generated catalyst fields for CNT generation lies in its high reproducibility. Catalytic parameters can be adjusted over a broad area, providing multiple levels of CNT growth behavior. The size and form of particle fields can be well-defined, thus enabling placements of multiple catalyst fields with sharp edges beside each other, making this an ideal additive manufacturing technique on the microscale. Due to the different behavior of VA-CNTs and CF-CNTs, the possibility of device production with locally differing properties is given, e.g., alternating regions of isotropic (CF-CNT) and anisotropic (VA-CNT) conductivity or devices with locally differing mechanical stiffness just by varying the degree of chaotic entanglement of the CNTs. Laser processing is a very fast method for the *in situ* generations of catalytic precursor particles, as well as a yield increasing oxide layer. This facilitates the possibility of an assembly line technology, whereby catalysts get generated directly on a moving thin film, followed by CVD procedure and connected harvesting.

MATERIALS AND METHODS

Yacht polished rolled stainless steel AISI 304 (EN AW 1.4301) was used as a substrate for catalyst generation. A frequency-doubled nanosecond pulsed Nd:YVO₄-laser, emitting laser pulses of 5 ns pulse width at a wavelength of 532 nm (Explorer XP 532-S, Newport, USA), was used for catalyst precursor formation. The laser beam was scanned over stainless steel with a line spacing of 3 μm , a pulse repetition rate of $f = 50 \text{ kHz}$, and various scan speeds over a range of $v = 0.7 \text{ mm s}^{-1}$ up to $v = 240 \text{ mm s}^{-1}$, controlling pulse overlaps of the laser and thus the number of DC applied to the sample, $\text{DC} = 191,794$ down to $\text{DC} = 533$. A galvanometer scan head (SCANline 14-532, Scanlab, Germany), equipped with an F-Theta lens (Rodenstock, $f = 163 \text{ mm}$, Germany), focuses the laser beam to a

spot diameter of 100 μm ($1/e^2$). Two-dimensional dewetted particle fields were made by using a laser fluence per pulse of $\varphi = 0.34 \text{ J cm}^{-2}$. For the generation of cauliflower-like surface structures a laser fluence per pulse of $\varphi = 0.34, 0.39$, or 0.72 J cm^{-2} was used. For CNT growth the samples were placed in a horizontal quartz glass furnace (35 mm inner diameter, 150 mm heating zone) at 750 $^\circ\text{C}$ with a heating rate of 16 $^\circ\text{C min}^{-1}$. Hydrostar 10 (Ar/H₂ 90/10; 100 L h⁻¹) was used as the carrier gas, and ethylene gas (6 L h⁻¹) was added for 10 min as the precursor for CNT growth. Samples were placed at a downstream furnace position to achieve optimal growth conditions. For EDX analysis cross sections of silicone soaked CNT films were prepared. CNTs and catalyst fields were analyzed on field emission scanning electron microscopes, "SEM, JSM-7500F, Jeol, Japan", equipped with a secondary and a backscattered electron detector and "W-REM, Vega3, Tescan, Germany", equipped with a secondary electron and an EDX detector. For TEM analysis ("Spirit transmission electron microscope, FEI, USA"), samples were resuspended in distilled water containing bovine serum albumin. A 4 μL suspension was applied to glow discharged holey carbon films and blotted with filter paper. TGA analysis was carried out on a DSC-TGA 3 (Mettler Toledo, USA).

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.0c01606>.

Particle count per area and particle diameters in dependence on the number of DCs, relation between laser pulse fluence and particle mass dragged from the surface into the CNT network during growth, dynamic of CNT growth for two-dimensional and three-dimensional dewetted areas (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Norbert A. Hampp – Department of Chemistry, Philipps-University of Marburg, 35032 Marburg, Germany; Material Science Center, 35032 Marburg, Germany; orcid.org/0000-0003-1614-2698; Phone: +49-6421-28-25775; Email: hampp@uni-marburg.de

Authors

Michael Dasbach – Department of Chemistry, Philipps-University of Marburg, 35032 Marburg, Germany
Markus Pyschik – Department of Chemistry, Philipps-University of Marburg, 35032 Marburg, Germany
Viktor Lehmann – Department of Chemistry, Philipps-University of Marburg, 35032 Marburg, Germany
Kristian Parey – Max-Planck Institute for Biophysics, 60438 Frankfurt, Germany
Daniel Rhinow – Department of Chemistry, Philipps-University of Marburg, 35032 Marburg, Germany; Max-Planck Institute for Biophysics, 60438 Frankfurt, Germany
Hendrik M. Reinhardt – Department of Chemistry, Philipps-University of Marburg, 35032 Marburg, Germany

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.0c01606>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

REFERENCES

- (1) Yu, M. F.; Lourie, O.; Dyer, M. J.; Moloni, K.; Kelly, T. F.; Ruoff, R. S. Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes under Tensile Load. *Science* **2000**, 287, 637–640.

- (2) White, C. T.; Todorov, T. N. Carbon Nanotubes as Long Ballistic Conductors. *Nature* **1998**, *393*, 240–242.
- (3) Yoon, S. H.; Rungraeng, N.; Song, W.; Jun, S. Superhydrophobic and Superhydrophilic Nanocomposite Coatings for Preventing *Escherichia Coli* K-12 Adhesion on Food Contact Surface. *J. Food Eng.* **2014**, *131*, 135–141.
- (4) Cho, H.; Lim, S.; Jin, H.-H.; Kwon, J.; Hong, S.-J.; Shin, C. Microstructures and High-Temperature Tensile Properties Of Mechanically Alloyed and Spark Plasma-Sintered 304SS-CNT Composite. *J. Compos. Mater.* **2018**, *52*, 2755–2766.
- (5) Kim, J. H.; Hwang, J. Y.; Hwang, H. R.; Kim, H. S.; Lee, J. H.; Seo, J. W.; Shin, U. S.; Lee, S. H. Simple and Cost-Effective Method of Highly Conductive and Elastic Carbon Nanotube/Polydimethylsiloxane Composite for Wearable Electronics. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 1375.
- (6) Gao, L.; Jiang, L.; Sun, J. Carbon Nanotube-Ceramic Composite. *J. Electroceram.* **2006**, *17*, 51–55.
- (7) Meyyappan, M. Carbon Nanotube-Based Chemical Sensors. *Small* **2016**, *12*, 2118–2129.
- (8) Sun, D.-M.; Liu, C.; Ren, W.-C.; Cheng, H.-M. A Review of Carbon Nanotube- and Graphene-Based Flexible Thin-Film Transistors. *Small* **2013**, *9*, 1188–1205.
- (9) Wen, L.; Li, F.; Cheng, H.-M. Carbon Nanotubes and Graphene for Flexible Electrochemical Energy Storage: From Materials to Devices. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4306–4337.
- (10) Hwang, I.; Wang, W.; Hwang, S. K.; Cho, S. H.; Kim, K. L.; Jeong, B.; Huh, J.; Park, C. Multilevel Non-Volatile Data Storage Utilizing Common Current Hysteresis of Networked Single Walled Carbon Nanotubes. *Nanoscale* **2016**, *8*, 10273–10281.
- (11) Wang, F.; Kozawa, D.; Miyauchi, Y.; Hiraoka, K.; Mouri, S.; Ohno, Y.; Matsuda, K. Considerably Improved Photovoltaic Performance of Carbon Nanotube-Based Solar Cells Using Metal Oxide Layers. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (.), 6305.
- (12) Kumar, S.; Rani, R.; Dilbaghi, N.; Tankeshwara, K.; Kim, K.-H. Carbon Nanotubes: A Novel Material for Multifaceted Applications in Human Healthcare. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 158–196.
- (13) Rashad, A. A.; Noaman, R.; Mohammed, S. A.; Yousif, E. Synthesis of Carbon Nanotube: A Review. *J. Nanosci. Technol.* **2016**, *2*, 155–162.
- (14) Sano, N.; Yamamoto, S.; Tamon, H. Cr as a Key Factor for Direct Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Industrial Alloys. *Chem. Eng. J.* **2014**, *242*, 278–284.
- (15) Ding, F.; Bolton, K.; Rosén, A. Nucleation of Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes: A Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17369–17377.
- (16) Hofmann, S.; Csanyi, G.; Ferrari, A. C.; Payne, M. C.; Robertson, J. Surface Diffusion: The Low Activation Energy Path for Nanotube Growth. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 36101.
- (17) Yan, Y.; Miao, J.; Yang, Z.; Xiao, F.-X.; Yang, H. B.; Liu, B.; Yang, Y. Carbon Nanotube Catalysts: Recent Advances in Synthesis, Characterization and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3295–3346.
- (18) Roumeli, E.; Diamantopoulou, M.; Serra-Garcia, M.; Johannis, P.; Parciannello, G.; Daraio, C. Characterization of Vertically Aligned Carbon Nanotube Forests Grown on Stainless Steel Surfaces. *Nanomaterials* **2019**, *9* (14 pp.), 444.
- (19) Vander Wal, R. L.; Hall, L. J. Carbon Nanotube Synthesis upon Stainless Steel Meshes. *Carbon* **2003**, *41*, 659–672.
- (20) Karwa, M.; Iqbal, Z.; Mitra, S. Scaled-Up Self-Assembly of Carbon Nanotubes Inside Long Stainless Steel Tubing. *Carbon* **2006**, *44*, 1235–1242.
- (21) Duanghathai, K.; Pisith, S.; Anucha, W.; Pannadda, N.; Sukanda, J. Growth of CNTs on Stainless Steel Particles. *JMST* **2009**, *23*, 123–126.
- (22) Lepró, X.; Lima, M. D.; Baughman, R. H. Spinnable Carbon Nanotube Forests Grown on Thin, Flexible Metallic Substrates. *Carbon* **2010**, *48*, 3621–3627.
- (23) Park, D.; Kim, Y. H.; Lee, J. K. Pretreatment of Stainless Steel Substrate Surface for The Growth of Carbon Nanotubes by PECVD. *J. Mater. Sci.* **2003**, *38*, 4933–4939.
- (24) Wang, N.; Yao, B. D. Nucleation and Growth of Well-Aligned, Uniform-Sized Carbon Nanotubes by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 4028–4030.
- (25) Woo Lee, G.; Jurng, J.; Hwang, J. Synthesis of Carbon Nanotubes on a Catalytic Metal Substrate by Using an Ethylene Inverse Diffusion Flame. *Carbon* **2004**, *42*, 682–685.
- (26) Karwa, M.; Iqbal, Z.; Mitra, S. Scaled-Up Self-Assembly of Carbon Nanotubes Inside Long Stainless Steel Tubing. *Carbon* **2006**, *44*, 1235–1242.
- (27) Masarapu, C.; Wei, B. Direct Growth of Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes on Treated Stainless Steel Substrates. *Langmuir* **2007**, *23*, 9046–9049.
- (28) Pattinson, S. W.; Viswanath, B.; Zakharov, D. N.; Li, J.; Stach, E. A.; Hart, A. J. Mechanism and Enhanced Yield of Carbon Nanotube Growth on Stainless Steel by Oxygen-Induced Surface Reconstruction. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 932–937.
- (29) Zimmer, K.; Böhme, R.; Ruthe, D.; Rudolph, T.; Rauschenbach, R. Local Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotubes by Laser-Induced Surface Modification of Coated Silicon Substrates. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2007**, *59*, 318–321.
- (30) Zimmer, K.; Böhme, R.; Rauschenbach, B. Local Growth of Aligned Nanotubes at Surface Sites Irradiated by Pulsed Laser. *Phys. E* **2008**, *40*, 2223–2226.
- (31) Reinhardt, H.; Hellmann, C.; Nürnberger, P.; Kachel, S.; Hampp, N. Free Form Growth of Carbon Nanotube Micro-architectures on Stainless Steel Controlled via Laser-Stimulated Catalyst Formation. *Adv. Mater. Interfaces* **2017**, *4*, 1700508.
- (32) Fowlkes, J. D.; Kondic, L.; Diez, J.; Wu, Y.; Rack, P. D. Self-Assembly versus Assembly of Nanoparticles via Pulsed Laser Induced Dewetting of Patterned Metal Films. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2478–2485.
- (33) Krishna, H.; Shirato, N.; Yadavali, S.; Sachan, R.; Strader, J.; Kalyanaraman, R. Self-Organization of Nanoscale Multilayer Liquid Metal Films: Experiment and Theory. *ACS Nano* **2011**, *5*, 470–476.
- (34) Wu, Y.; Dong, N.; Fu, S.; Fowlkes, J. D.; Kondic, L.; Vincenti, M. A.; de Ceglia, D.; Rack, P. D. Directed Liquid Phase Assembly of Highly Ordered Metallic Nanoparticle Arrays. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 5835–5843.
- (35) Fowlkes, J. D.; Roberts, N. A.; Wu, Y.; Diez, J. A.; Gonzalez, A. G.; Hartnett, C.; Mahady, K.; Afkhami, S.; Kondic, L.; Rack, P. D. Hierarchical Nanoparticle Ensembles Synthesized by Liquid Phase Directed Self-Assembly. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 774–782.
- (36) Zhuo, C.; Wang, X.; Nowak, W.; Leventis, Y. A. Oxidative Heat Treatment of 316L Stainless Steel for Effective Catalytic Growth of Carbon Nanotubes. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *313*, 227–236.
- (37) Baddour, C. E.; Fadlallah, F.; Nasuhoglu, D.; Mitra, R.; Vandsburger, L.; Meunier, J.-L. A Simple Thermal CVD Method for Carbon Nanotube Synthesis on Stainless Steel 304 without the Addition of an External Catalyst. *Carbon* **2009**, *47*, 313–347.
- (38) Masarapu, C.; Wei, B. Direct Growth of Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes on Treated Stainless Steel Substrates. *Langmuir* **2007**, *23*, 9046–9049.
- (39) Hashempour, M.; Vincenzo, A.; Zhao, F.; Bestetti, M. Direct Growth of MWCNTs on 316 Stainless Steel by Chemical Vapor Deposition: Effect of Surface Nano-Features on CNT Growth and Structure. *Carbon* **2013**, *63*, 330–347.
- (40) Camilli, L.; Scarselli, M.; Gobbo, S. D.; Castrucci, P.; Nanni, F.; Gautron, E.; Lefrant, S.; De Crescenzi, M. The Synthesis and Characterization of Carbon Nanotubes Grown by Chemical Vapor Deposition Using a Stainless Steel Catalyst. *Carbon* **2011**, *49*, 3307–3315.
- (41) Zhang, Q.; Zhao, M.-Q.; Huang, J.-Q.; Liu, Y.; Wang, J.; Qian, W.-Z.; Wei, F. Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays Grown on a Lamellar Catalyst by Fluidized Bed Catalytic Chemical Vapor Deposition. *Carbon* **2009**, *47*, 2600–2610.
- (42) De Volder, M.; Park, S.; Hart, A. J. Strain-Engineered Manufacturing of Freeform Carbon Nanotube Microstructures. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4512.

- (43) Qu, J.; Zhao, Z.; Wang, X.; Qiu, J. Tailoring of Three-Dimensional Carbon Nanotube Architectures by Coupling Capillarity-Induced Assemble with Multiple CVD Growth. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 5967–5971.
- (44) Kong, J.; Soh, H. T.; Cassell, A. M.; Quate, C. F.; Dai, H. Synthesis of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes on Patterned Silicon Wafers. *Nature* **1998**, *395*, 878–881.
- (45) Fan, S.; Chapline, M. G.; Franklin, N. R.; Tomblor, T. W.; Cassel, A. M.; Dai, H. Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties. *Science* **1999**, *283*, 512–514.
- (46) Teo, K. B. K.; Chhowalla, M.; Amaratunga, G. A. J.; Milne, W. Uniform Patterned Growth of Carbon Nanotubes without Surface Carbon. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1534–1536.
- (47) Hofmann, S.; Cantoro, M.; Kaempgen, M.; Kang, D.-J.; Golovko, V. B.; Li, H. W.; Yang, Z.; Geng, J.; Huck, W. T. S.; Johnson, B. F. G.; Roth, S.; Robertson, J. Catalyst Patterning Methods for Surface-Bound Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2005**, *81*, 1559–1567.
- (48) Englander, O.; Christensen, D.; Lin, L. Local Synthesis of Silicon Nanowires and Carbon Nanotubes on Microbridges. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 4797–4799.
- (49) Rohmund, F.; Morjan, R. E.; Ledoux, G.; Huisken, F.; Alexandrescu, R. Carbon Nanotube Films Grown by Laser-Assisted Chemical Vapor Deposition. *J. Vac. Sci. Technol., B: Microelectron. Process. Phenom.* **2002**, *20*, 802–811.

Supporting Information

Assembling Carbon Nanotube Architectures

*Michael Dasbach¹, Markus Pyschik¹, Viktor Lehmann¹, Kristian Parey², Daniel Rhinow^{1,2},
Hendrik M. Reinhardt¹, Norbert A. Hampp^{1,3*}*

- 1 Department of Chemistry, Philipps-University of Marburg, Hans-Meerwein-Str. 4, 35032 Marburg, Germany
- 2 Max-Planck Institute for Biophysics, Max-von-Laue Str. 3, 60438 Frankfurt, Germany
- 3 Material Science Center, 35032 Marburg, Germany

1. Particle count per area and particle diameters in dependence on the number of DCs

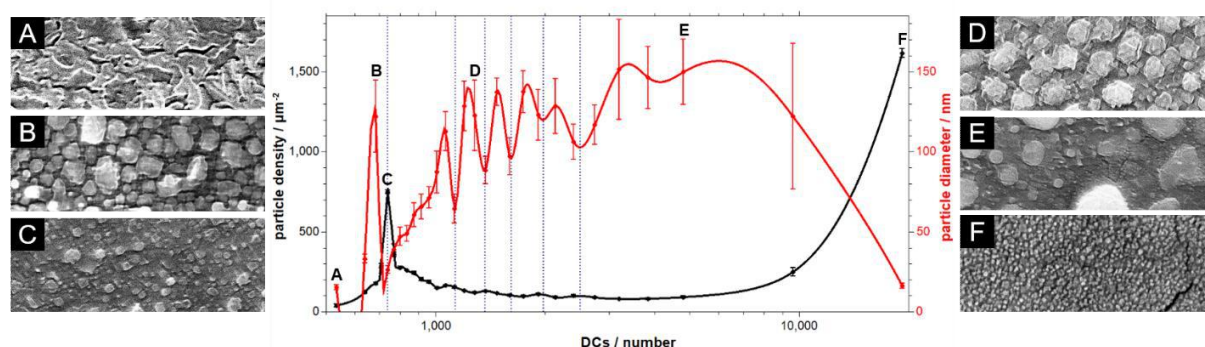


Figure S1. Correlation of the number of particles per area and the particle diameters found to the applied number of DCs. When exceeding 1,000 DCs particle density and diameter begin to oscillate opposingly (indicated by blue dashed lines).

2. The relation between laser pulse fluence and particle mass dragged from the surface into the CNT network during growth

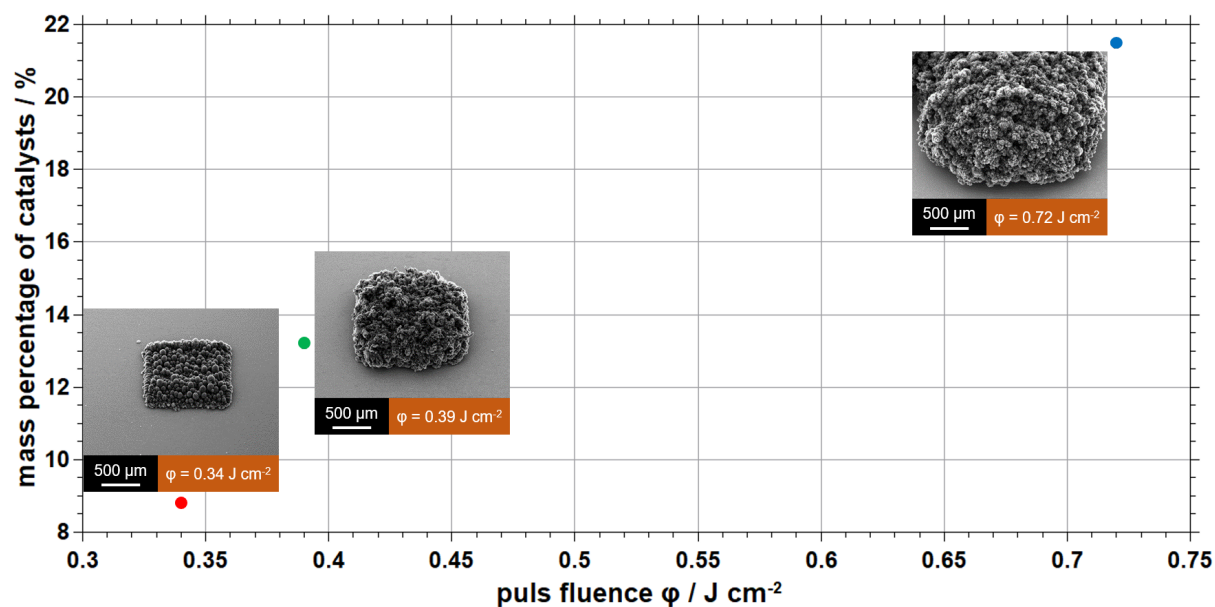


Figure S2. Comparison of the remaining mass percentage of the catalyst after TGA. Insets indicate the relative yield obtained from identical growth conditions. DC: 191,794. Picture angle 40°. The color of each dot refers to the colors used in figure 8 in the main text.

3. Dynamic of CNT growth for two-dimensional and three-dimensional dewetted areas.

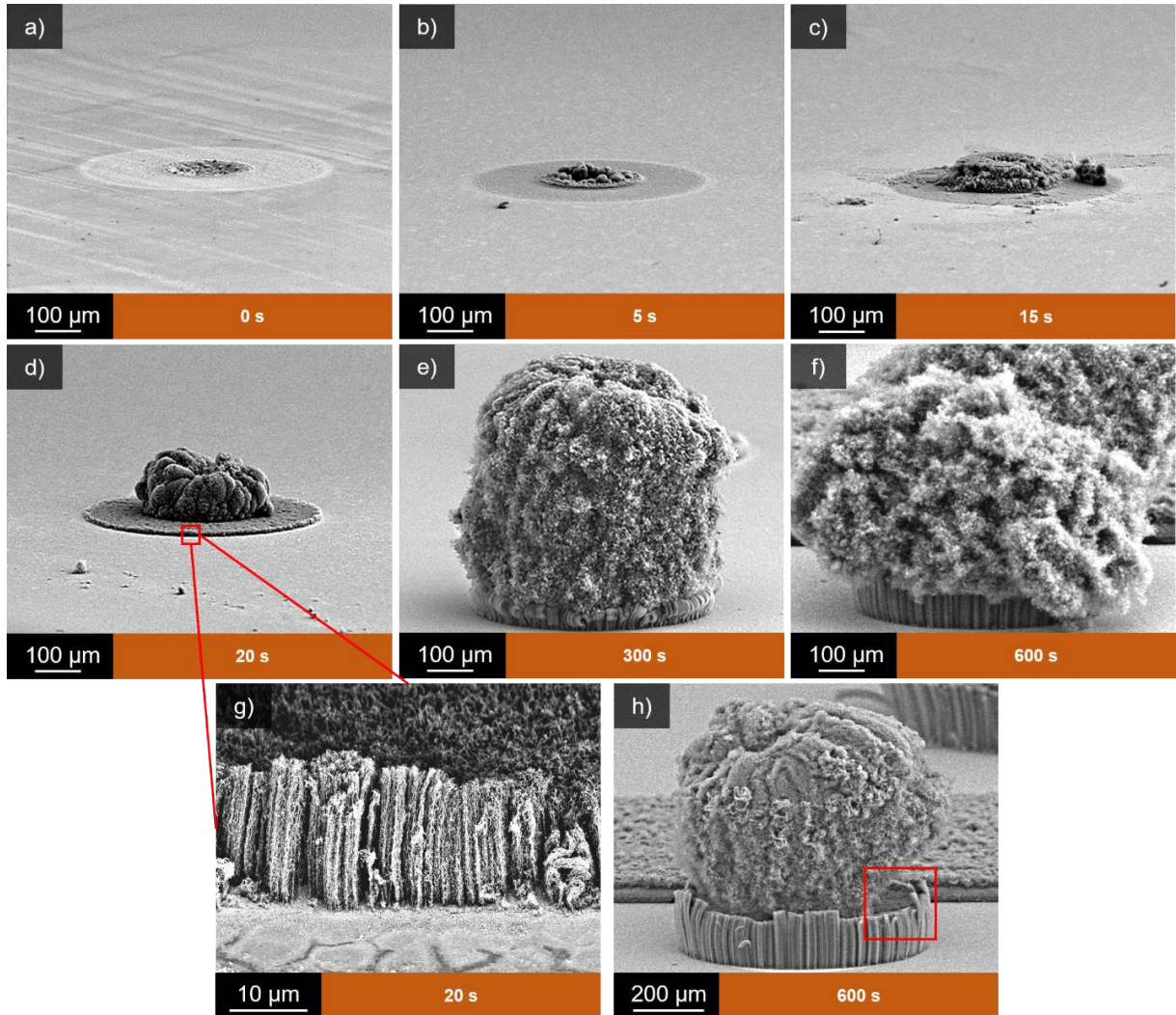
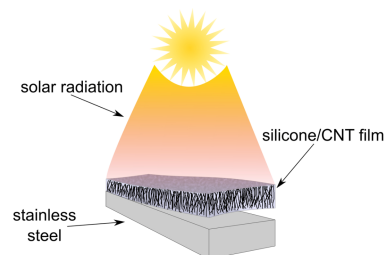


Figure S3. Dynamic of the CNT growth in a combination of a two-dimensional and a three-dimensional dewetted area. CF-CNTs were grown in the inner circular region which is surrounded by a two-dimensional dewetted catalyst field where VA-CNT were grown. The images a) to f) show the growth process of a structure like the one shown in figure 10 of the main manuscript at different growth stages, outlining the growth behavior of the structure. CF-CNTs begin to grow very rapidly after the growth process is initiated, forming the “crown” of the tree-like structure first. After approximately 20s VA-CNTs begin to grow more slowly forming the “trunk” of the tree-like structure. In g) magnification of the outer rim framed in d) is shown in close-up. The vertical alignment of the outer rim is clear to see (picture angle 60°). In picture h) a finalized structure is shown with particular attention (red frame) to the structure-determining character of the VA-CNT area. CF-CNT: $\phi = 0.39 \text{ J cm}^{-2}$, DC = 191,794, VA-CNT: $\phi = 0.34 \text{ J cm}^{-2}$, DC = 738. Picture angles 80°.

9.3 Enhanced light absorption and through-thickness heat conduction of vertically aligned transferable carbon nanotube/silicone rubber composite films

M. Dasbach, N. Hampp
Materials Chemistry and Physics **267** (2021)
 DOI:
 10.1016/j.matchemphys.2021.124690

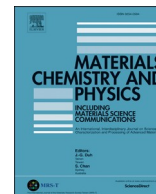


9.3.1 Kurzzusammenfassung und Darstellung der Eigenleistung

Diese Studie beschreibt die Herstellung leicht handhabbarer, flexibler MWCNT/Silikon-Filme und ihre Charakterisierung. Zunächst werden Edelstahloberflächen mittels PLiD-Prozess entnetzt, wodurch sich Nanopartikelfelder ausbilden, welche in weiteren Schritten mittels CVD das MWCNT-Wachstum katalysierten. Die Dichte der Nanopartikel und somit die Dichte der generierten CNT-Felder kann durch die Wahl der Laserparameter präzise gesteuert werden. Die entstehenden CNT-Felder werden in Silikon eingebettet, wodurch sich flexible und übertragbare Filme bilden. Im Fall von VACNTs (*vertically aligned* CNTs) bleibt die Ordnung der Nanoröhren auch nach der Silikonbehandlung erhalten, wodurch sich ein anisotroper Leitungscharakter des Films ergibt. Die entstehenden Filme zeigen sehr gute Lichtabsorptionseigenschaften und könnten beispielsweise zur Verbesserung von Solarzellen oder für den Hitzetransfer in Mikroprozessoren verwendet werden.

Alle Experimente und Analysen wurden von mir durchgeführt. Prof. Dr. Hampp betreute und leitete die Studie.³

³Das folgende Manuskript benötigt gemäß Elsevier keine Lizenz für die Abbildung in der eigenen Dissertation.



Enhanced light absorption and through-thickness heat conduction of vertically aligned transferable carbon nanotube/silicone rubber composite films

Michael Dasbach^a, Norbert A. Hampp^{a,b,*}

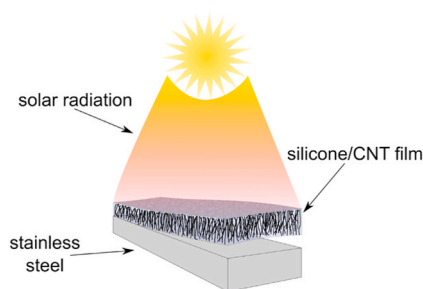
^a Department of Chemistry, Philipps-University of Marburg, Hans-Meerwein-Str. 4, 35032, Marburg, Germany

^b Material Science Center, 35032, Marburg, Germany

HIGHLIGHTS

- Various multi-walled carbon nanotubes were generated on laser-treated stainless steel.
- Vertically aligned carbon nanotube (CNT) arrays provide broadband light absorption with low reflection.
- Silicone embedding of CNT leads to polymeric films with preserved high order of the CNTs.
- The films can be transferred to any other surface without losing their internal anisotropic structure.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

Carbon nanotubes
Silicone embedding
Transferable film
Light absorption
Anisotropic heat conduction

ABSTRACT

Easily manageable flexible films of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) were prepared and characterized. For the preparation of the MWCNTs pulsed laser-induced dewetting (PLiD) of stainless steel surfaces is employed to generate freely designable arrays of catalytic nanoparticles (NP), which facilitate the MWCNT growth in a chemical vapor deposition (CVD) process. The density of the NP fields, and thus the areal density of the CNTs grown, can be controlled through the used laser parameters. As prepared CNT-arrays were soaked with silicone and cross-linked to form a flexible detachable film that may be reattached onto any other surface. The silicone matrix increases reflection only minimally by about 2%. The vertically aligned CNT (VACNT) arrays were undisturbed during capillary filling of silicone. The anisotropic heat transfer properties of the VACNTs are preserved. Such films are excellent light-absorbers and e.g. may enhance the effectiveness of solar panels or transfer heat from microprocessors to a cooling system.

1. Introduction

The growing industrialization of the world economy, as well as the increasing environmental pollution, leads to rising demand for so-called

clean energy devices. Solar energy usage, due to its high accessibility and low environmental impact, is one of the leading technology branches for this kind of application.

CNTs have been used to reinforce various materials [1–4], among

* Corresponding author. Department of Chemistry, Philipps-University of Marburg, Hans-Meerwein-Str. 4, 35032, Marburg, Germany.
E-mail address: hampp@uni-marburg.de (N.A. Hampp).

them silicone [5], but the alignment of the CNTs is not essential for such applications. CNT as active electronic elements, e.g. field emission, require a high degree of alignment and embedding into an insulator. This has been realized by lithographic methods quite early [6]. CNTs show good optical absorber qualities over a wide band of wavelengths due to their π -band optical transition, as it is known for other high-absorption materials, such as carbon black or graphite [7]. Due to their electronic and optical properties CNTs are interesting materials for light absorption applications [8–11], because of their ability to tune their bandgaps over a broad wavelength range [12] and their high carrier mobility along their long axis [13,14]. In particular, vertically aligned carbon nanotubes (VACNT) [15–18] due to their morphologically determined high amount of microcavities offer ideal conditions for light trapping resulting in a high absorption behavior [19].

There is one problem in the use of VACNT, which is that the VACNT need to be grown directly on the substrate to obtain vertical alignment.

In this study, we want to investigate the function of the light absorption potential of different MWCNT-layer morphologies on stainless steel. In recent studies we demonstrated the potential of laser-induced particle generation for CVD-based CNT growth, providing the possibility of growing CNTs with all kinds of morphologies [20,21]. Silicone soaking and cross-linking of the CNT-arrays result in mechanically stable, easily useable CNT films, which can be detached from the growth substrate and reattached to merely any other surface, still preserving their light absorption properties and the anisotropic alignment of the CNTs.

2. Materials and method

Yacht polished stainless steel AISI 304 (EN AW 1.4301) was used as a substrate for catalyst generation for the CNT studies. Flow cells were prepared of the same steel in-house. A frequency-doubled nanosecond pulsed Nd:YVO₄-laser, emitting laser pulses of 5 ns pulse width at a wavelength of 532 nm (Explorer XP 532–5, Newport, USA), was used for catalyst precursor formation. The laser beam was scanned over the stainless steel samples by a galvanometer scan head (SCANgine 14–532, Scanlab, Germany), equipped with an F-Theta lens (Rodenstock, $f = 163$ mm, Germany), focused to a spot diameter of 100 μm ($1/e^2$). A line spacing of 3 μm , a pulse repetition rate of $f = 50$ KHz, a fluence per pulse of $\Phi = 0.34$ J cm^{-2} , and scan speeds from $v = 1.3$ mm s^{-1} up to $v = 200$ mm s^{-1} were used to control pulse overlaps and thus the number of dewetting cycles (DC) applied, which ranged from DC = 639 up to DC = 115,007. For CNT growth the samples were placed in a horizontal quartz glass furnace (35 mm inner diameter, 150 mm heating zone) at 750 °C with a heating rate of 16 °C min^{-1} . Hydrostar 10 (Ar/H₂ 90/10; 100 L h^{-1}) was used as the carrier gas and ethylene gas (6 L h^{-1}) was added for 10 min as the precursor for CNT growth. Samples were placed at a downstream furnace position to achieve optimal growth conditions. For silicone/CNT-film preparation, the CNT samples were brought into contact at one edge with a silicone two-component mixture (Sylgard 184, 10:1). The silicone soaks itself into the CNT sample due to the high capillary forces of the CNT structure despite the relatively high viscosity of the silicone. Illumination for the light absorption studies was done in a Suntest XLS+ (Ametek, USA) with a radiation fluence of $\Phi = 250$ –765 J s^{-1} m^{-2} . For temperature measurement, PT100 temperature sensors were used. Dynamic measurements were done in homemade flow cells of 35 × 25 × 10 mm dimension, with an inner tube diameter of 3 mm. Flow cells had a capacity of 0.8 mL and a total volume of 30 mL water was in the whole circle. The flow rate was set to 35 mL min^{-1} . For reattachment studies of the film, the film was simply cut off the substrate with a razor blade. Afterward, the film was pressed onto a stainless steel surface by a glass plate to omit any entrapped air between steel and silicone/CNT film. UV–Vis measurements were recorded on a Lambda 1050 (PerkinElmer, USA). For SEM images a Gemini II (Zeiss, Germany) was used.

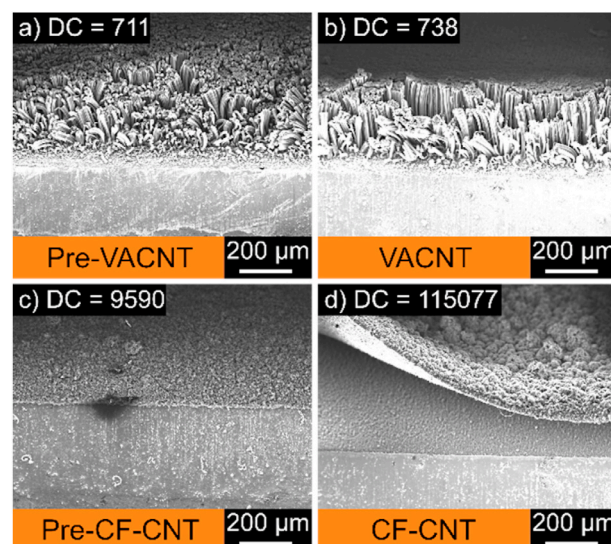


Fig. 1. Electron microscopy of cross-sections of CNT arrays generated by constant laser pulse fluence ($\Phi = 0.34$ J cm^{-2}) but various numbers of DCs. a) CNT-array created using a DC number close but below where vertical alignment of CNTs is obtained (Pre-VACNTs), b) VACNTs, c) beginning of cauliflower-like CNT growth (Pre-CF-CNT), and finally d) CF-CNTs.

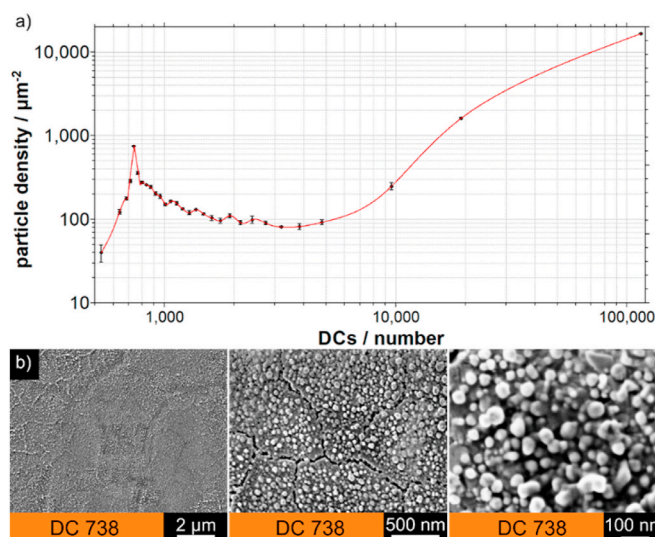


Fig. 2. (a) Particle density depending on the number of DCs. A rather sharp optimum at DC = 738 is observed for the laser parameters used. (b) Density and morphology of the prepared NPs.

3. Results and discussion

Laser treatment of stainless steel in air results in transient surface melting, provoking an unstable surface state, which relaxes by dewetting the liquefied metal film accompanied by the formation of metal oxide NP. The size and the areal density of those nanoparticles can be precisely tuned by adjusting the laser pulse fluence and the number of DCs applied, as both directly define the CNT morphology during CVD growth. The morphology of the CNTs may be tuned from Pre-VACNTs, over VACNTs, to CF-CNTs (cauliflower CNTs), as shown in Fig. 1.

The low areal density of NPs results in partially stabilized CNT growth (Fig. 1a, DC = 711). A slightly higher NP density, resulting from 738 DCs, leads to CNTs that can support themselves to form vertical alignment (Fig. 1b). Massive laser treatment results in the structuring of the surface, accompanied by a large amount of NPs on a non-flat surface,

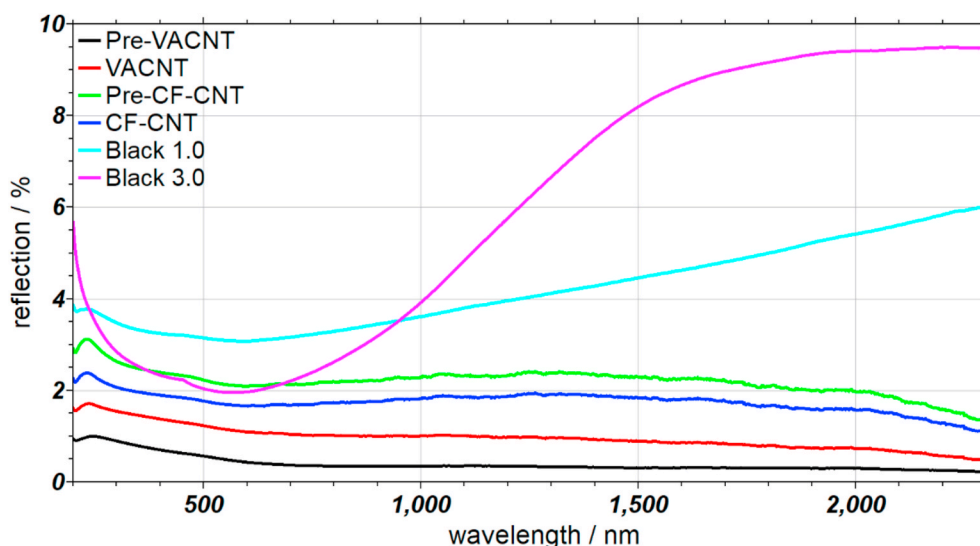


Fig. 3. UV-Vis-NIR reflection spectra of CNT-samples under vertical light incidence. For the morphology of the samples compare to Fig. 1. For comparison two commercially available black carbon-based acrylic paints, i.e. Black 1.0 and 3.0, are shown. (In the Supplementary Information reflection spectra of more samples are shown in Figure SI4).

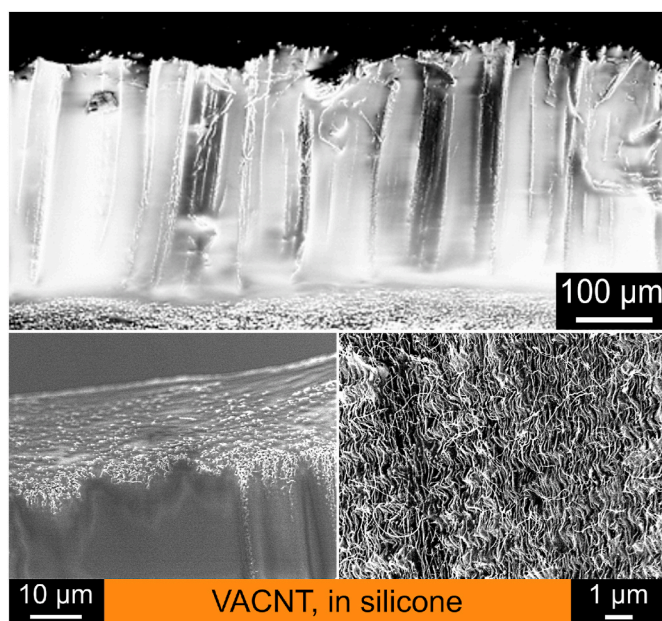


Fig. 4. Electron microscopy images of a silicone film containing VACNT (DC = 738). The high charging of the film indicates that the CNTs are fully embedded into an insulator, the silicone. (see also the EDX measurement in the Supplementary Information, figure SI5).

resulting in the formation of CF-CNTs. On the way to the high number of laser pulses, i.e. DC, the beginning of the CF-CNT-formation is observed as small entanglements on the surface layer (Pre-CF-CNTs) (Fig. 1c), while finally massive entangled CNT pads are formed as seen in Fig. 1d (more images are found in Supplementary Information Fig. SI1).

The particle density reaches an optimal value for VACNT growth at 738 DCs for the given laser parameters (Fig. 2a). The morphology of the catalytic nanoparticles is shown in Fig. 2b.

The multi-walled VACNTs have an averaged diameter of about 20–25 nm, corresponding to about 30 layers [22] (see Supplementary Information Fig. SI2). The thermogravimetric analysis confirms the very low metal content of 0.7% w/w indicating that the catalytic nanoparticles stay at the surface during CNT growth (top-growth) (see

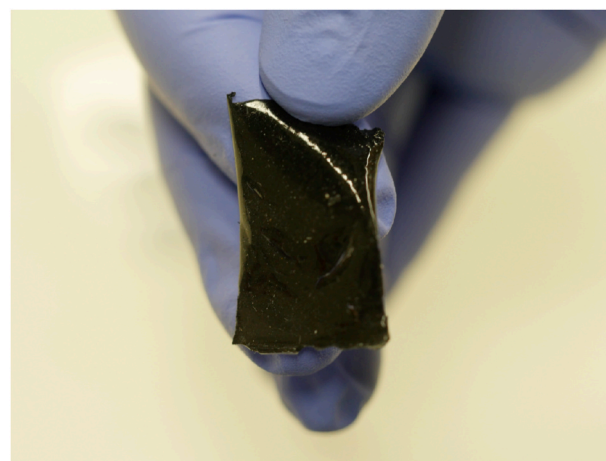


Fig. 5. Silicone/CNT film (DC = 711) released from the substrate.

Supplementary Information Fig. SI3).

The reflection spectra of the various CNT morphologies are shown in Fig. 3, together with two commercially available black carbon-based acrylic paints, Black 1.0 and Black 3.0.

The lowest reflection of 0.5–1.0% at all wavelengths in the range from 200 nm to 2300 nm is obtained for Pre-VACNTs, followed by VACNTs. Pre-CF-CNT, as well as CF-CNTs, show a higher reflection rate across all wavelengths. The orientation of the CNTs relative to a light source, as well as the morphology of the CNT coating itself, has a massive influence on the absorption properties of the nanostructured surface. Individual nanotubes show only a weak interaction with light incident parallel to the long axis of the tube because its electrons cannot couple with the electric field of the light [23]. Therefore, VACNT-surfaces show relatively low reflection values and a high transmission rate into the CNT ‘forest’, where light trapping occurs inside the cavities of the structure, while it either gets absorbed from the CNTs or reflected between the individual CNT until it gets absorbed. Optimal light trapping occurs at 20° incidence angle of the light relative to the tube axis [19]. For partially stabilized Pre-VACNTs this condition is more often fulfilled over the whole surface than for VACNTs, making them an even better absorber for vertically light incidence. The acrylic

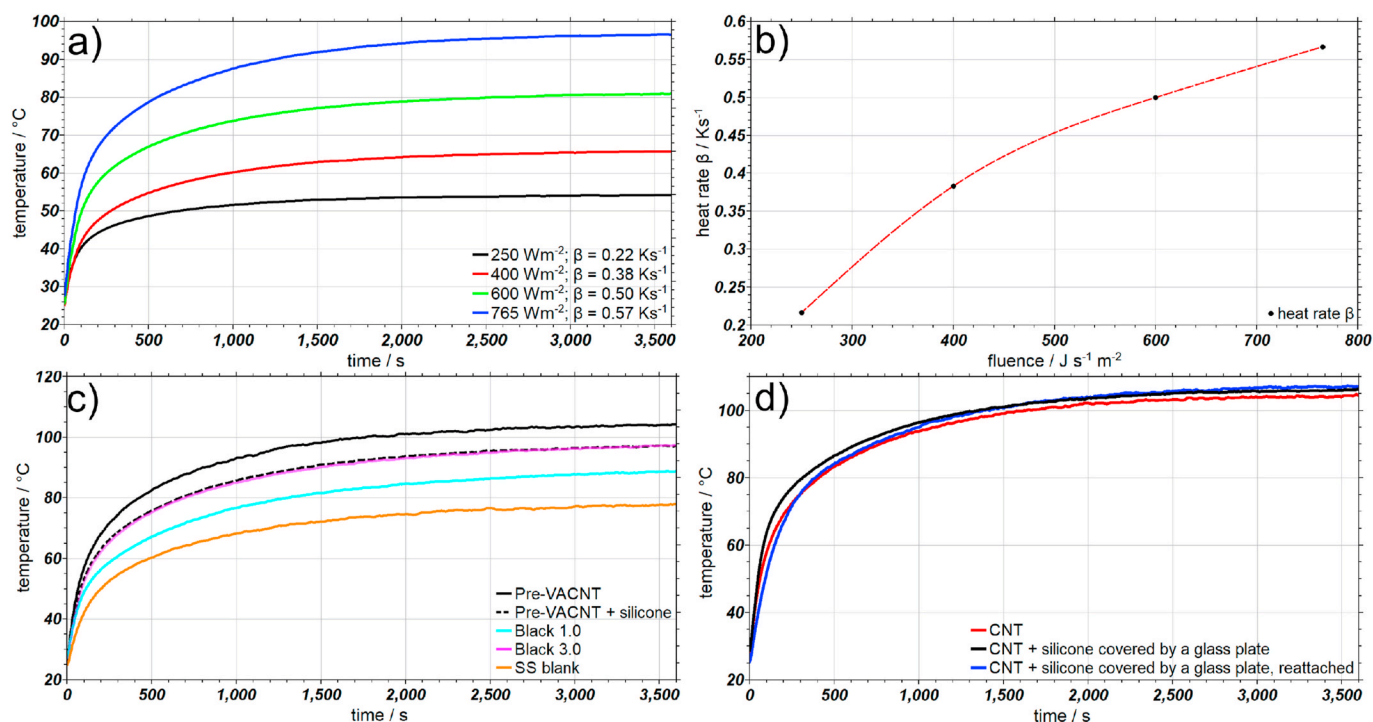


Fig. 6. Light-induced temperature increase. a) Temperature increase and b) initial heating rate β (slope measured 10 s after the start of illumination) depending on the used radiation intensity (VACNT, DC = 767), c) comparison of Pre-VACNT arrays (DC = 711, $\Phi = 765 \text{ W cm}^{-2}$) with and without silicone soaking, with blank stainless steel, Black 1.0 and 3.0 as references. d) silicone/CNT film as-grown (red), covered with a glass plate (black), and after removal and reattachment, again with a glass plate on top (blue). (In the Supplementary Information more heating curves for other DC values are shown in figure SI6.). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

paints Black 1.0 and 3.0 show comparably low reflection in the visible like the VACNTs, however, much higher reflection in the UV- and in particular the IR-region.

The narrow packing of CNTs causes strong capillary effects, enabling them to easily suck up even relatively viscose fluids like a silicone prepolymer. The following hardening of the silicone by cross-linking does not disturb the alignment of the CNTs (Fig. 4).

The silicone films are prepared to allow easy handling as they show good mechanical stability. They can be detached from the steel substrate required for its preparation (Fig. 5) fully preserving its internal structure and anisotropic properties. The films may be attached to merely every sample by air pressure, due to their smooth and soft surface.

We checked the properties of the CNT films by testing their light-to-heat conversion (Fig. 6).

The heating rate, as well as the steady-state temperature increase, is almost linearly dependent on the radiation fluence (Fig. 6a and b). Comparing the temperature increase after a 1-h exposure, i.e. in the steady-state caused by a light fluence of $\Phi = 765 \text{ W m}^{-2}$, it can be seen, that silicone soaking of the VACNT array leads to slightly lower heating because of the somewhat higher reflection of the silicone film (please refer to the Supplementary Information SI4). The temperature decrease of around 7.5 °C, which is shown for Pre-VACNTs in Fig. 6c, matches the temperature curve of Black 3.0. The CNT coated sample reaches a more than 25 °C higher steady-state temperature and the silicone/CNT sample still an about 20 °C higher temperature than the reference, the untreated blank stainless steel sample.

To test the preservation of the light-to-heat conversion properties after removing the film from the substrate and reattaching it onto another sample, it was tested with a glass plate on top which was required to press the detached CNT film onto the new surface (Fig. 6d). First, the covering glass plate causes a slight increase of the steady-state temperature because the heat convection to air is suppressed and fully resembles the properties of the CNT film without silicone, and second,

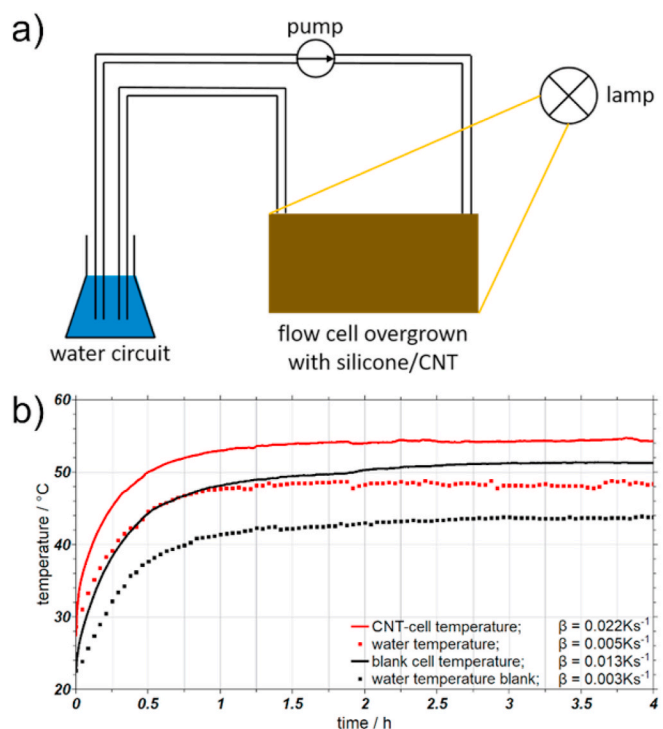


Fig. 7. Dynamic measurement of radiation-induced temperature increase. a) Scheme of the used setup. b) Radiation-induced temperature increase for a flow cell covered with a silicone/Pre-VACNT film and a blank stainless steel flow cell as reference. The initial heating rate β was measured 10 s after the beginning of the illumination.

there is no loss in performance of the reattached silicone/CNT film proving that it can be transferred to any other surface without any losses.

CNTs are known for their anisotropic heat conduction, strongly favoring heat transfer along their long axis [24]. Therefore, VACNTs should provide an increased heat transfer from the CNT layer to the metallic plate. The heat conductance properties are mainly interesting where two objects of different temperatures are connected by a silicone/VACNT film, e.g., a microprocessor and a cooling device.

We tested the heat transfer from the CNT film itself to its substrate and further on to e.g. water. For dynamic temperature measurements, flow cells with a capacity of 0.8 mL were prepared. A total volume of 30 mL (37.5-times the volume of the capacity of the cell) water was pumped with a flow rate of 35 mL min⁻¹ (1.17-times exchange of the total volume per minute) through the cells. For both a blank stainless steel cell, as well as for a silicone/Pre-VACNT overgrown cell the temperature was measured directly at the bottom of the flow cell, as well as in the water circuit (Fig. 7).

Dynamic measurements result in heat rate differences between the two samples. The CNT coated cell shows a 40% higher heat rate of $\beta = 0.022 \text{ K s}^{-1}$ compared to the blank cell with $\beta = 0.013 \text{ K s}^{-1}$. Also in the steady-state, the flow cell, as well as the water reservoir, reach temperatures a few degrees higher than without the CNT coating (Fig. 7b).

4. Conclusions

Silicone/CNT hybrid films have been prepared on stainless steel substrates for various CNT architectures, VACNT as well as CF-CNT. Reflection spectra for the different CNT-morphologies show their very high light absorbance with Pre-VACNT and VACNT films having the lowest reflections in the whole range from 200 to 2300 nm. Soaking with silicone and crosslinking supplies flexible films without losing their internal anisotropic alignment and therefore their anisotropic heat conductance in the case of VACNTs when they are removed from the substrates. As tests heat conversion from (sun)light was used. Due to the slightly higher reflection of the silicone films, the induced temperature decreases after 1 h by 8 °C on average across all examined samples at an illumination of $\Phi = 765 \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. This means that the test samples reached not 100 °C but 92 °C under the conditions applied. For dynamic measurements with a water circuit, silicone/CNT samples show a 40% higher heating rate compared to untreated samples of stainless steel. Temperature rise curves of the attached and reattached silicone/CNT films show that the function of the silicone films is fully preserved. This finding enables to separate CNT preparation and their use because the produced silicone/CNT films can be transferred to any other surface without any functional loss.

CRedit authorship contribution statement

Michael Dasbach: The manuscript was written through the contributions of all authors. All authors have approved the final version of the manuscript. **Norbert A. Hampp:** The manuscript was written through the contributions of all authors. All authors have approved the final version of the manuscript.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

We thank D. Renz for the mirror-polishing of the homemade flow cells.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124690>.

Funding

This research did not receive any specific grant from external funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

References

- [1] A.V. Radhamani, H.C. Lau, S. Ramakrishna, CNT-reinforced metal and steel nanocomposites: a comprehensive assessment of progress and future directions, *Compos. Appl. Sci. Manuf.* 114 (2018) 170–187, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.08.010>.
- [2] W.A. Curtin, B.W. Sheldon, CNT-reinforced ceramics and metals, *Mater. Today* 7 (2004) 44–49, [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00508-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00508-5).
- [3] S.I. Yengejeh, S.A. Kazemi, A. Öchsner, Carbon nanotubes as reinforcement in composites: a review of the analytical, numerical and experimental approaches, *Comput. Mater. Sci.* 136 (2017) 85–101, <https://doi.org/10.1016/j.commater.2017.04.023>.
- [4] Y. Li, Y. Liu, N. Hu, Reinforcement effects on CNTs for polymer-based nanocomposites, in: S. Yellampalli (Ed.), *Carbon Nanotubes – Polymer Nanocomposites*, Tech, Rijeka, 2011, pp. 129–154, <https://doi.org/10.5772/19605>.
- [5] A.T. Sepúlveda, R. Guzman de Villoria, J.C. Viana, A.J. Pontes, B.L. Wardle, L. A. Rocha, Full elastic constitutive relation of non-isotropic aligned-CNT/PDMS flexible nanocomposites, *Nanoscale* 5 (2013) 4847–4854, <https://doi.org/10.1039/c3nr00753g>.
- [6] Y.J. Jung, S. Kar, S. Talapatra, C. Soldano, G. Viswanathan, X. Li, Z. Yao, F.S. Ou, A. Avadhanula, R. Vajtai, S. Curran, O. Nalamasu, P.M. Ajayan, Aligned carbon nanotube-polymer hybrid architectures for diverse flexible electronic applications, *Nano Lett.* 6 (2006) 413–418, <https://doi.org/10.1021/nl052238x>.
- [7] E.A. Taft, H.R. Philipp, Optical properties of graphite, *Phys. Rev.* 138 (1965) 197–202, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.138.A197>.
- [8] J. Appenzeller, J. Knoch, V. Derycke, R. Martel, S. Wind, P. Avouris, Field-modulated carrier transport in carbon nanotube transistors, *Phys. Rev. Lett.* 89 (4) (2002) 126801, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.126801>.
- [9] Y.F. Li, T. Kaneko, J. Kong, R. Hatakeyama, Photoswitching in azafullerene encapsulated single-walled carbon nanotube FET devices, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 3412–3413, <https://doi.org/10.1021/ja810086g>.
- [10] Y. Miyauchi, M. Iwamura, S. Mouri, T. Kawazoe, M. Ohtsu, K. Matsuda, Brightening of excitons in carbon nanotubes on dimensionality modification, *Nat. Photonics* 7 (2013) 715–719, <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.179>.
- [11] Y. Miyauchi, Photoluminescence studies on exciton photophysics in carbon nanotubes, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 6499–6521, <https://doi.org/10.1039/C3TC00947E>.
- [12] C.W. Chen, M.H. Lee, S.J. Clark, Band gap modification of single-walled carbon nanotube and boron nitride nanotube under a transverse electric field, *Nanotechnology* 15 (2004) 1837–1843, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/12/025>.
- [13] T. Durrkop, S.A. Getty, E. Cobas, M.S. Fuhrer, Extraordinary mobility in semiconducting carbon nanotubes, *Nano Lett.* 4 (2004) 35–39, <https://doi.org/10.1021/nl034841q>.
- [14] M. Kanungo, H. Lu, G.G. Malliaras, G.B. Blanchet, Suppression of metallic conductivity of single-walled carbon nanotubes by cycloaddition reactions, *Science* 323 (2009) 234–237, <https://doi.org/10.1126/science.1166087>.
- [15] A. Cao, X. Zhang, X. Xu, B. Wei, D. Wu, Tandem structure of aligned carbon nanotubes on Au and its solar thermal absorption, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 70 (2002) 481–486, [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(01\)00083-6](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(01)00083-6).
- [16] J.Q. Xi, M.F. Schubert, J.K. Kim, E.F. Schubert, M. Chen, S.Y. Lin, W. Liu, J. A. Smart, Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection, *Nat. Photonics* 1 (2007) 176–179, <https://doi.org/10.1038/nphoton.2007.26>.
- [17] M. Gershow, J.A. Golovchenko, Recapturing and trapping single molecules with a solid-state nanopore, *Nat. Nanotechnol.* 2 (2007) 775–779, <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.381>.
- [18] C. Lee, S.Y. Bae, S. Mobasser, H. Manohara, A novel silicon nanotips antireflection surface for the micro sun sensor, *Nano Lett.* 5 (2005) 2438–2442, <https://doi.org/10.1021/nl0517161>.
- [19] K. Mizuno, J. Ishii, H. Kishida, Y. Hayamizu, S. Yasuda, D.N. Futaba, M. Yumura, K. Hata, A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes, *Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am.* 106 (15) (2019) 4, <https://doi.org/10.1073/pnas.0900155106>.
- [20] H. Reinhardt, C. Hellmann, P. Nürnberger, S. Kachel, N. Hampp, Freeform growth of carbon nanotube microarchitectures on stainless steel controlled via laser-stimulated catalyst formation, *Adv. Mat. Interfaces* 4 (2017), <https://doi.org/10.1002/admi.201700508>, 1700508/1-1700508/7.
- [21] M. Dasbach, M. Pyschik, V. Lehmann, K. Parey, D. Rhinow, H. Reinhardt, N. Hampp, Assembling carbon nanotube Architectures, *ACS Nano* 14 (2020) 8181–8190, <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c01606>.

- [22] C. Hierold (Ed.), Carbon Nanotube Devices – Properties, Modeling, Integration and Applications, Wiley, Weinheim, 2008, ISBN 978-3-527-31720-2.
- [23] Y. Murakami, E. Einarsson, T. Edamura, S. Maruyama, Polarization dependence of the optical absorption of single-walled carbon nanotubes, Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 2664–2676, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.05.036>.
- [24] J. Chen, L. Wang, X. Gui, Z. Lin, X. Ke, F. Hao, Y. Li, Y. Jiang, Y. Wu, X. Shi, L. Chen, Strong anisotropy in thermoelectric properties of CNT/PANI composites, Carbon 114 (2017) 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.11.074>.

Supplementary Information

Enhanced light absorption and through-thickness heat conduction of vertically aligned transferable carbon nanotube/silicone rubber composite films

Michael Dasbach¹, Norbert A. Hampp^{1,2}*

1 Department of Chemistry, Philipps-University of Marburg, Hans-Meerwein-Str. 4,
35032 Marburg, Germany

2 Material Science Center, 35032 Marburg, Germany

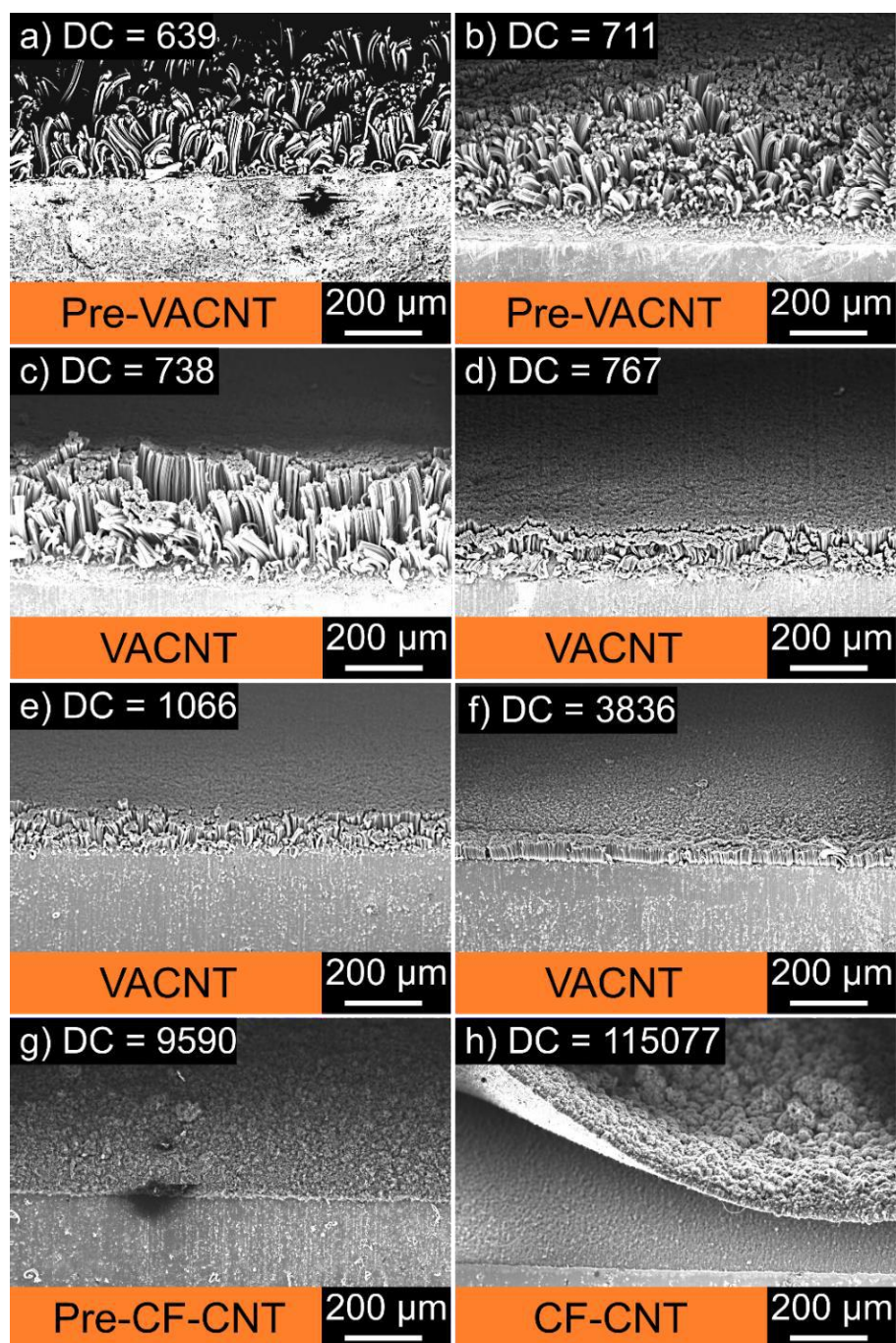


Figure S11. Secondary electron scanning electron microscopy (SE-SEM) of carbon nanotube arrays grown on stainless steel. The CNT-arrays were generated by various numbers of dewetting cycles (DC) which define the resulting CNT morphology, reaching from Pre-VACNTs (a, b), over VACNTs (c-f) and Pre-CF-CNTs (g) to CF-CNTs (h).

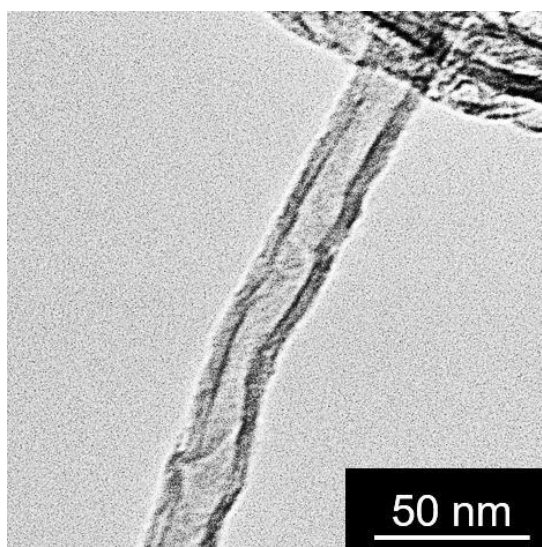


Figure SI2. TEM image of a single bundle of CNTs prepared after 738 DCs. The thickness of 20-25 nm indicates that the bundle consists of about 30 layers.

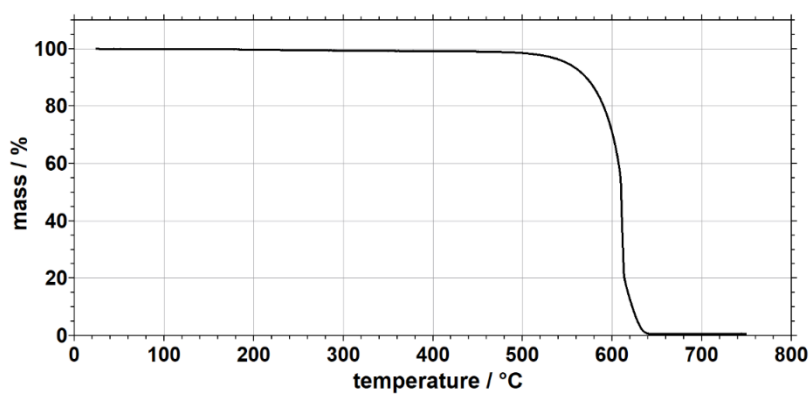


Figure SI3. Thermogravimetry of CNTs prepared after nanoparticle preparation using 738 DCs. The decomposition starts at about 500 °C. The about 0.7 % w/w reminder is due to the metal content from the catalytic nanoparticles.

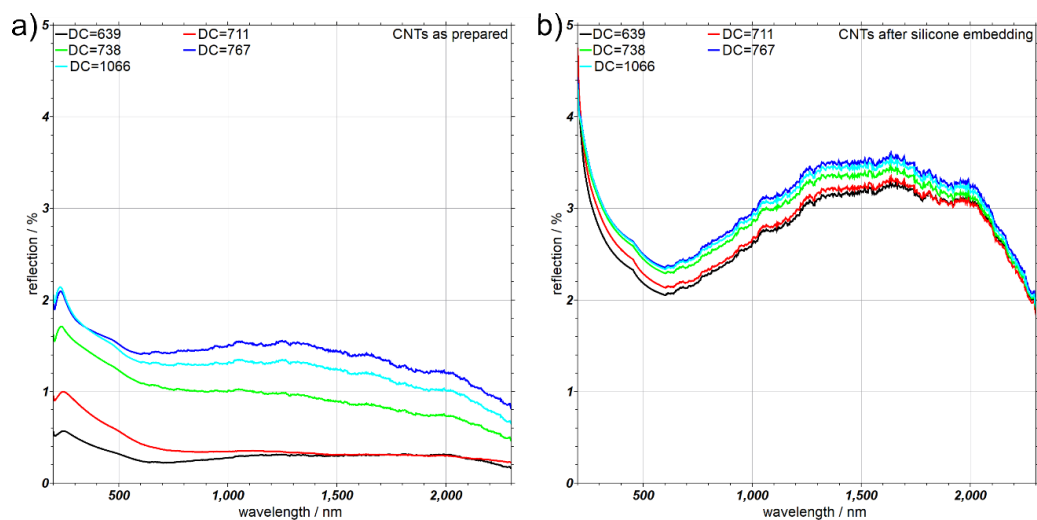


Figure SI4. UV-Vis reflection spectra of (a) the freestanding CNT-arrays and (b) the corresponding silicon/CNT films under vertical light incidence. Silicone films show about 2 % higher reflection mainly in the near IR.

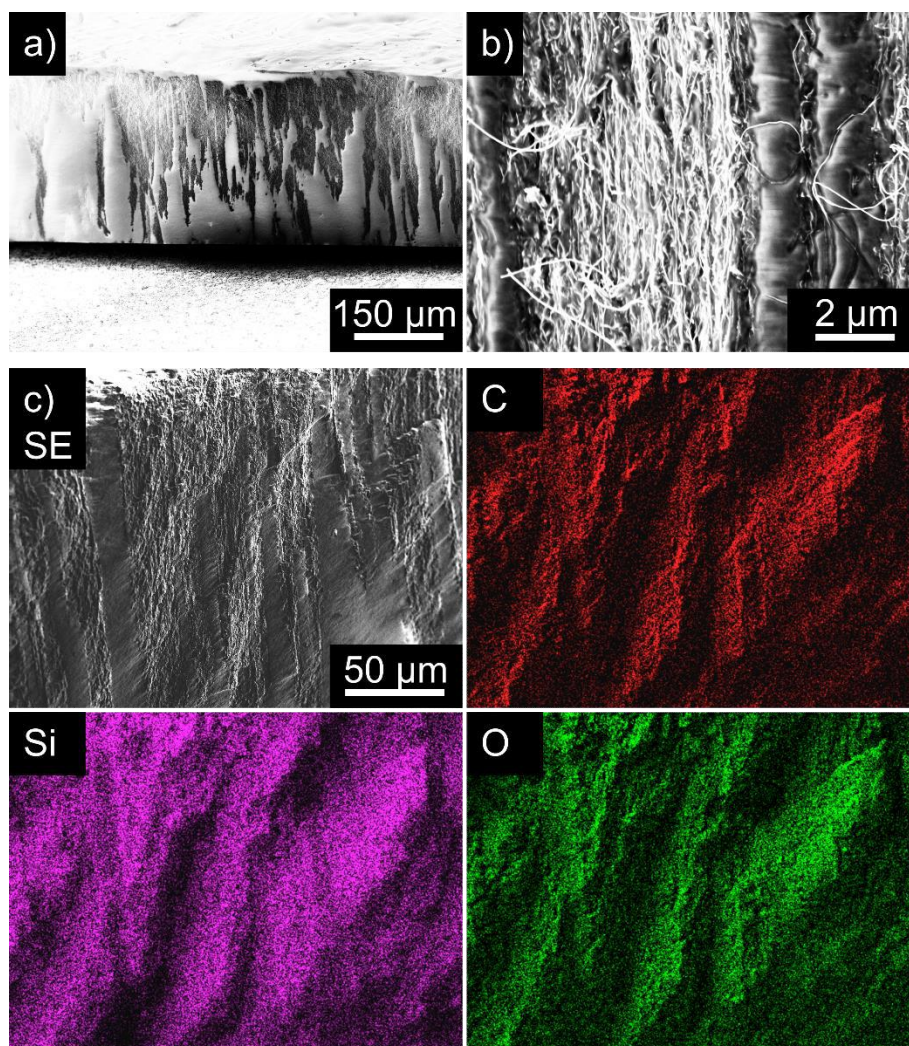


Figure SI5. (a and b) cross-sections through a silicone/CNT film imaged with different magnifications. In b) the aligned CNT bundles are seen. c) SE image and the corresponding EDX measurements show that everywhere silicone (Si and O), as well as CNTs (C), are fully intermixed.

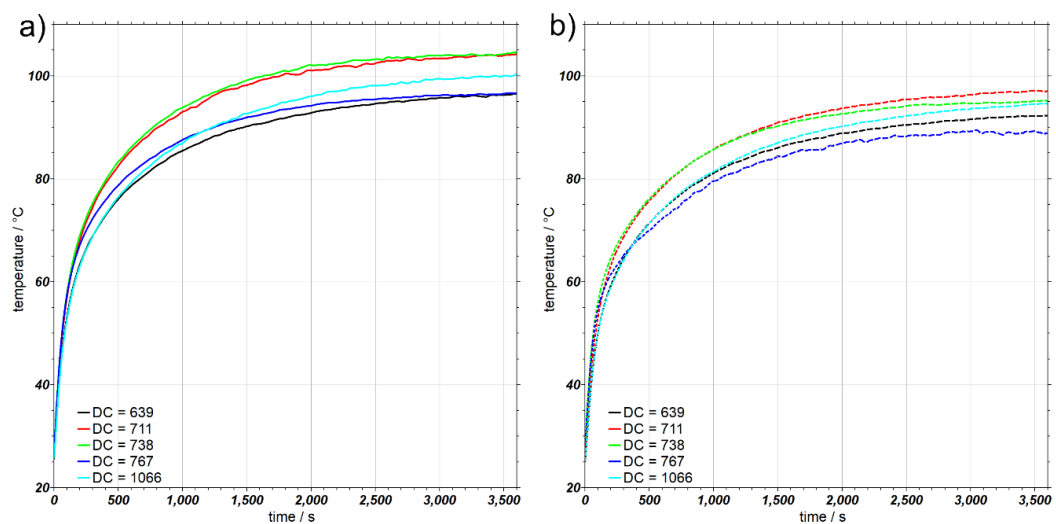
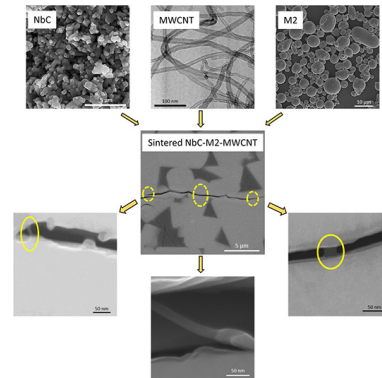


Figure SI6. Radiation-induced temperature increase over 1 h at $\Phi = 765 \text{ Wm}^{-2}$. a) Freestanding CNT-arrays, b) silicone/CNT films.

9.4 Improved Mechanical Properties of NbC-M2 High Speed Steel-Based Cemented Carbide by Addition of Multi-Walled Carbon Nanotubes

R. Esmailzadeh, C. Zamani,
H. Reinhardt, M. Dasbach,
N. Hampp, A. Hadian,
A. M. Hadian
*International Journal of Refrac-
tory Metals and Hard Materials*
93 (2020)
DOI:
10.1016/j.ijrmhm.2020.105346



9.4.1 Kurzzusammenfassung und Darstellung der Eigenleistung

Diese Studie beschreibt die Änderung der mikrostrukturellen und mechanischen Eigenschaften von NbC-12 vol% M2 Stahl durch Beimengen von MWCNTs. Pulvermischungen mit 0-0,9 w% an MWCNTs werden mittels kalter Verdichtung zu Presslingen geformt und unter Hochvakuumbedingungen bei 1360 °C über eine Stunde gesintert. Mikrokristallinitätsstudien werden mittels FESEM, EDS und XRD-Messungen durchgeführt. Die mechanischen Eigenschaften werden über die Archimedes-Methode und Vickers-Härte bestimmt. Die Studie zeigt, dass die Härte durch Beimengen von 0,3 w% MWCNTs von 1101 ± 18 HV auf 1470 ± 22 HV erhöht werden kann. FESEM-Messungen zeigen weiterhin eine höhere Verdichtung bei Einmengen von 0,3 w% MWCNTs, wobei MWCNT-Brücken zwischen einzelnen Materialfragmenten entstehen. Weiterhin wird eine leicht erhöhte Bruchresistenz von $3,55 \pm 0,08$ MPa \cdot m^{0,5} erhalten.

Bei dieser Studie handelt es sich um ein Kooperationsprojekt des College of Engineering, Teheran und der Philipps-Universität Marburg.

Die Publikation wurde für die kumulative Ergebnisdarstellung nicht berücksichtigt, da es sich um eine thematisch abgegrenzte Arbeit handelt, welche von mir in der Ergebniserhebung und Interpretation unterstützt wurde.⁴

⁴Das folgende Manuskript wurde mit Genehmigung von Elsevier angehängen.



Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Refractory Metals & Hard Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/IJRMHM

Improved mechanical properties of NbC-M2 high speed steel-based cemented carbide by addition of multi-walled carbon nanotubes

Reza Esmaeilzadeh^{a,b}, Cyrus Zamani^{b,*}, Hendrik Reinhardt^a, Michael Dasbach^a, Norbert Hampf^a, Amir Hadian^b, Ali Mohammad Hadian^b

^a Department of Chemistry, Philipps-University of Marburg, Hans-Meerwein Street, 35032 Marburg, Germany

^b School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran



ARTICLE INFO

Keywords:

NbC
Cemented carbide
M2 high-speed steel
MWCNT
Hardness
Fracture resistance

ABSTRACT

Multi-walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) are added to NbC-12 vol% M2 high-speed steel to investigate the effect on microstructural and mechanical properties. Powder mixtures containing small amounts of MWCNTs (0, 0.1, 0.3 and 0.9 wt%) were prepared and shaped into pellets using cold compaction. The green samples were sintered under high vacuum condition for 1 h at 1360 °C. In order to study the microstructure and phase evolution of the sintered cemented carbide, field-emission scanning electron microscopy (FESEM) equipped with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD) analysis were used. Density was measured using Archimedes method and Vickers hardness was performed to characterize the mechanical properties including hardness and fracture resistance. Results show that addition of MWCNTs from 0 to 0.3 wt% significantly increases the hardness from 1101 ± 18 to 1470 ± 22 HV. However, higher MWCNTs content causes reduction in hardness value down to 997 ± 26 for 0.9 wt%. FESEM images and density measurement reveal better densification of the cemented carbide by adding MWCNTs up to 0.3 wt%. Further microstructural investigations on indented samples showed remarkable bridging mechanism activated by the presence of nanotubes in the sample containing 0.3 wt%. Despite the toughening effects of MWCNTs, the fracture resistance slightly improved and reached the maximum value of 3.55 ± 0.08 MPa.m^{0.5} for NbC-M2-0.3 wt% MWCNTs. According to XRD phase analysis, no compositional changes were detected in samples containing MWCNTs.

1. Introduction

Cemented carbides are a class of materials featuring high hardness, relative good fracture resistance, and excellent wear properties that make them well-suited for cutting tools and wear-resistant materials [1]. In this family of materials, tungsten carbides cemented with cobalt (WC-Co), due to their desirable properties, have been used extensively on industrial scale [2]. However, during high-speed machining, the high temperature (~1000 °C) at the component/cutting tool edge leads to the partial transformation of WC to WO₃ [1,3]. The WO₃ starts to sublime at high temperatures which causes loss in the tribo-oxidative wear [2,4]. Moreover, it is known that prolong contact with WC-Co causes health problems among workers [5–7]. On the other hand, recent studies show that niobium carbide (NbC) is a promising candidate to replace WC, especially under dry sliding conditions [4,8]. Contrary to WO₃, studies on the formation of niobium oxide (Nb₂O₅) under elevated working temperatures show that this is a non-toxic material and thermodynamically stable phase [4]. It should be mentioned that

NbC has a density of 7.87 g/cm³, which is about half the density of WC, thus enabling less mass consumption in a fixed volume.

Investigations on the NbC-based cemented carbides are mainly focused on the final properties of the cemented carbide using different metallic binders and sintering techniques [9–11]. A comprehensive review regarding the microstructure of cemented carbides can be found in the study by Garcia et al. [2]. Among various metallic binders, Fe-based metals seem to be cost-effective and environmentally friendly compared to the rivals [12–14]. In the research done by Hadian et al. [12], it is mentioned that adding alloying elements could enhance the wettability and bonding strength of NbC and Fe. They used 12 vol% of M48 high-speed steel (HSS) as the binder and fully dense cemented carbide bodies having a high hardness of about 15 GPa and low fracture resistance of about 1.6 MPa.m^{0.5} were achieved by sintering at above 1300 °C. Comparing these values with the fracture resistance of NbC-Ni cemented carbides reported by Huang et al. [15–17], it is clear that further improvement in the fracture resistance is necessary for NbC-HSS cemented carbides in order to consider them as potential cutting tool

* Corresponding author.

E-mail address: c.zamani@ut.ac.ir (C. Zamani).

<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105346>

Received 14 May 2020; Received in revised form 13 July 2020; Accepted 3 August 2020

Available online 09 August 2020

0263-4368/ © 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

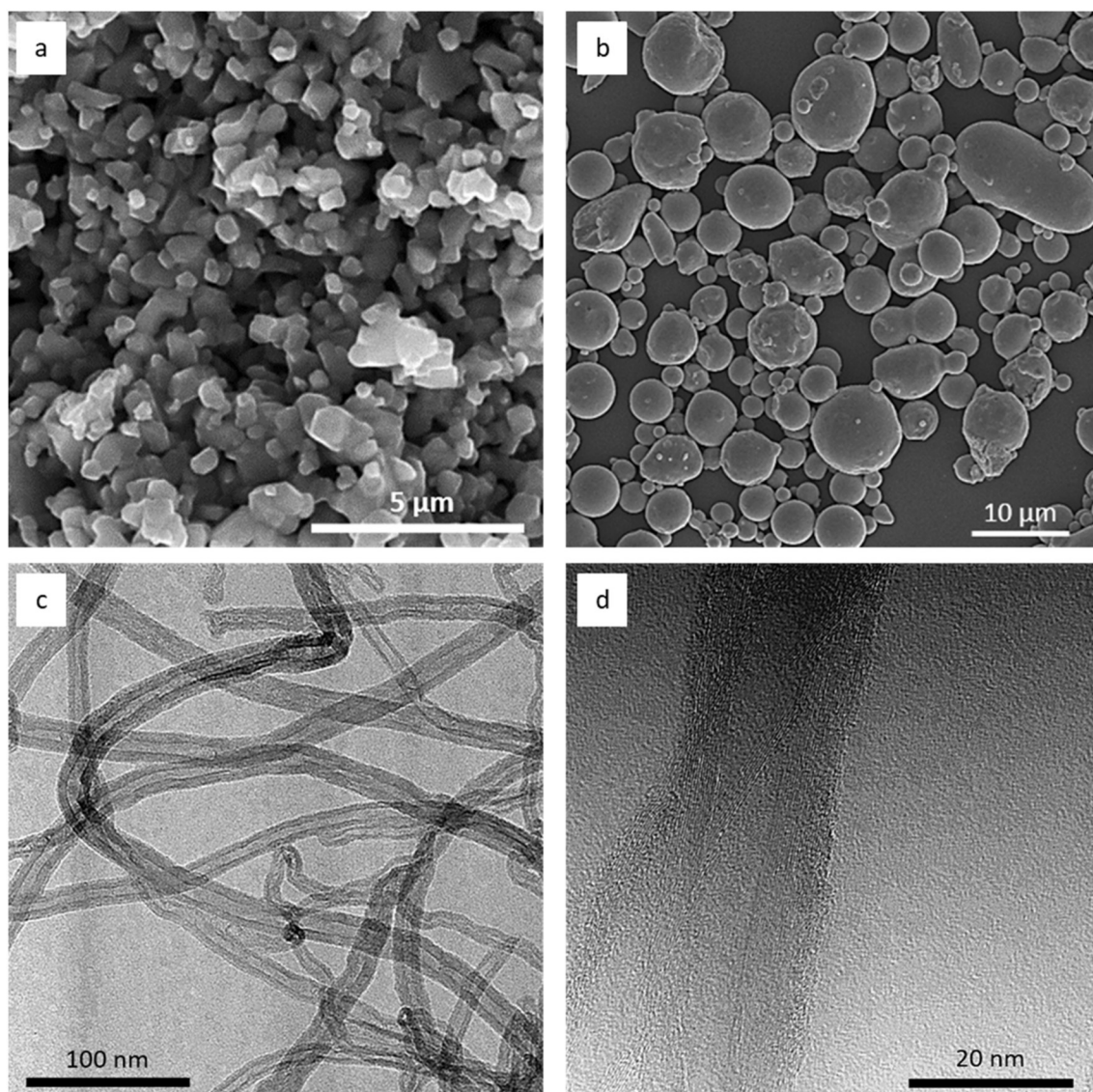


Fig. 1. SEM images of (a) NbC and (b) M2 high-speed steel as-received powders. (c) Bright-field TEM image, and (d) HRTEM image of original MWCNTs.

materials.

Among various materials, carbon nanotubes (CNTs), owing to their unique mechanical properties, are promising reinforcements in ceramic matrix composites (CMCs). Furthermore, CNTs exhibit thermal stability when they are exposed to high temperature processing of cemented carbides [18]. Addition of CNTs to CMCs has shown to improve physical and mechanical properties [18,19]. According to Xia et al. [19], magnificent toughening mechanisms such as bridging, pull-out, and/or crack branching are evident in CMCs containing CNTs. These mechanisms would reduce crack propagation and thus increase fracture resistance. Regarding WC-Co cemented carbide, incorporating CNTs into this matrix has already shown to attain significant improvement in hardness and fracture resistance [20]. Thus, considering the low fracture resistance of NbC-HSS cemented carbides, this study is aimed at incorporating CNTs into the NbC-based cemented carbides in order to obtain a better combination of hardness and fracture resistance. To the best of authors' knowledge, this approach has not been taken in NbC-based cemented carbides. Therefore, the effect of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) on microstructure, hardness, and fracture resistance of NbC-M2 HSS cemented carbide is investigated here.

2. Materials and methods

2.1. Specimen fabrication

Powder technique was used for the fabrication of NbC-M2 cemented carbide based on the study by Hadian et al. [13]. First, commercially available NbC powder (MaTecK GmbH, 99 + %, Germany) was ball milled for 24 h in toluene with a ball to powder weight ratio (bpr) of 15 to break the agglomerates. Small amounts (i.e., 0, 0.1, 0.3, and 0.9 wt% of the total mixing mass) of MWCNTs (95 + %, OD: 8–15 nm, length: ~50 μm) were sonicated in toluene for 45 min. 12 vol% of M2 (5.5 W-4.5 Mo-3.75 Cr-1.75 V-0.8C- balance Fe), (16 μm-Sandvik Osprey, UK, 90%) high-speed steel as the metallic binder and 3 wt% paraffin wax as lubricant together with MWCNTs were added to the as-milled NbC powder. MWCNTs contents were chosen according to the study on WC-Co-MWCNTs [20]. In order to achieve well-dispersed mixtures, wet mixing was carried out for 6 h at a bpr of 5 using WC-Co balls. The mixed powders were dried using a rotary evaporator at 50 °C and 150 rpm. The dried mixtures were kept in an oven at 100 °C for 6 h to evaporate the remaining solvents prior to sintering. Powders were then shaped into small pellets with a diameter of 5.8 mm using a hydraulic press under a pressure of 200 MPa. For dewaxing (to remove paraffin),

samples were placed in a tube furnace and heated up to 300 °C for 12 h under a continuous flow of Ar + 5 vol% H₂ gas. Sintering was carried out under a high vacuum ($\sim 1.33 \times 10^{-4}$ Pa) condition to prevent any oxidation reactions. Samples were heated up to 1360 °C at a heating rate of 400 °C/h, kept for 1 h, and then cooled down to room temperature inside the furnace.

2.2. Characterization

X-ray powder diffraction was employed using XRD apparatus (Ultima IV, Rigaku, Japan) with CuK α radiation to study the phase evolution of the as-received powders and the sintered samples. Field-emission scanning electron microscopy (FESEM) (JIB 4610F, JEOL, Japan) equipped with an EDS detector (XFlash 5010, Bruker, USA) was used to characterize the morphology and composition of the powders and sintered samples. The average grain size of NbC after sintering was measured based on the linear intercept method using an Image analyzer software (Digimizer, Version 5.4.4., MedCalc Software Ltd). In order to investigate the structure and morphology of MWCNTs, a small amount of nanotubes was dispersed on a copper grid for transmission electron microscopy (TEM) (LIBRA 200, Zeiss, Germany) study. The as-sintered samples were mechanically polished using grinding papers and diamond paste of 6 μ m and 1 μ m to achieve mirror-like polished surfaces. For density measurements, samples were immersed in water according to the Archimedes method (ASTM C373). Vickers hardness measurement was performed using 2 kgf at 10 s dwell time. For each sample, 5 indentation marks were taken to have more accurate results. Fracture resistance was calculated using the formula introduced by Shetty et al. [21] from the length of cracks induced by the indenter at the corners of indentation marks.

3. Results and discussion

3.1. Powder characterization

The morphology of the as-received powders is shown in Fig. 1. Based on the SEM image (Fig. 1(a)) NbC particles have irregular shapes with an average grain size of about 2 μ m. The as-received NbC powder shows a high tendency for agglomeration which confirms the necessity of the initial ball milling step to break these agglomerates. The M2 HSS powder, however, has spherical shaped particles (Fig. 1(b)), which is associated with the production method (gas atomization). TEM images of the MWCNTs are presented in Fig. 1(c) and (d). The images elucidate the multi-walled structure and the high aspect ratio. With reference to Fig. 1(d), the wall spaces as well as the inner diameter were measured to be around 0.34 and 7.0 nm, respectively, while the outer diameter was different for different MWCNTs (depending on the number of layers). Due to Van der Waals forces and electrostatic attraction between nanotubes, a high tendency of agglomeration is found in MWCNTs [22,23]. Hence, an effective dispersion method is strongly required prior to processing. Sonication for 45 min was used in this study to disperse the MWCNTs effectively according to Lehman et al. [23].

3.2. Microstructural investigation

The microstructure of the sintered NbC-M2 containing different amounts of MWCNTs is shown in Fig. 2(a-d). All samples consist of two major phases: the light grey phase, which is NbC, and the dark grey phase, which is M2 HSS. There are some large porosities in the samples containing 0, 0.1, and 0.9 wt% MWCNTs, which are marked in Fig. 2(a), (b) and (d). Interestingly, an almost fully dense composite is achieved for the sample containing 0.3 wt% MWCNTs. The presence of large porosities is a sign of relatively low densities of the NbC-M2 cemented carbides. However, it is evident that by the addition of 0.3 wt% MWCNTs, the densification is enhanced, and the porosities disappear

(Fig. 2(c)). During liquid phase sintering (LPS), especially under vacuum condition, carbon loss is usually observed [24], while an appropriate amount of carbon is essential for a good wettability and densification of the cemented carbides [1,3]. Adequate amount of carbon is required to reduce the residual surface oxides from the starting powders. Reduction of these oxides increases the surface energy between the carbide particles and metallic liquid phase resulting in improved wettability and higher consolidation. Therefore, it seems that the presence of carbon loss under high vacuum atmosphere hindered the full densification, despite the expected high densification of the NbC-M2 sintered at 1360 °C [13]. It should be pointed out that addition of MWCNTs as a carbon source compensated the carbon loss, thus improved the wettability and densification of the cemented carbides. As a result, it led to reduced porosities in the final microstructure. The high relative density (R.D.) (Table 1) for the sample containing 0.3 wt% MWCNTs compared to other samples confirms better densification of NbC-M2 HSS by adding MWCNTs. Enhanced densification of the WC-Co cemented carbide reinforced by MWCNTs is also reported by studies of Shi et al. [25] and Zhang et al. [20]. Moreover, the existence of large porosities in the sample containing 0.9 wt% is probably because of poor dispersion and clustering of MWCNTs.

The microstructural evolution can be observed in SEM micrographs taken at higher magnification, which are presented in Fig. 3. It is evident that NbC grain growth occurs by increasing the amount of MWCNTs (see Table 1 for grain size). Based on the existence of large interconnected faceted grains with round corners, it can be assumed that NbC grain growth is promoted by solution precipitation mechanism [26]. This mechanism takes place at the final steps of densification and could lead to lower fracture resistance properties [12]. The solution precipitation mechanism is more intense when the solubility of carbide in the molten binder increases [26]. Therefore, this microstructural feature certifies the better densification of NbC-M2 obtained by addition of MWCNTs. Similar carbide grain coarsening has already been reported in NbC-Ni [11] and WC-Co [27] cemented carbides as a result of carbon addition. Besides the two major phases (i.e., dark and grey) in the microstructure, a bright phase can be noted along the NbC grain boundaries (marked in Fig. 3(a)), which disappears when the amount of MWCNTs is increased (Fig. 3(a-d)). Based on the EDS analysis and previous reports by Hadian et al. [12], this phase is rich in W, Mo, and Cr elements. According to Huang et al. [11], the addition of carbon in NbC-based cemented carbides could change the solubility of elements in both binder and carbide phases. The more carbon dissolves into the binder, the less alloying elements exist in the metallic phase. Additionally, the excess carbon can also occupy the vacant octahedral positions of the NbC rock salt structure [28]. It is therefore proposed that by the addition of MWCNTs, the alloying elements depleted from the M2 binder and dissolved into the NbC structure to form mixed solid solution carbides.

Further microstructural examinations revealed the presence of another phase which was only observed in the sample containing 0.1 wt% MWCNTs as it is marked in Fig. 3(b). EDS analysis was conducted to reveal the elemental composition of this phase (Fig. 4 (a-g)). The selected area of the analysis is presented in Fig. 4(a). As expected, the EDS pattern illustrates the distribution of Nb and C mostly in the carbide and Fe in the binder phase. Moreover, the elemental maps reveal that at the right corner of Fig. 4(a), the light grey phase consists of Cr, Nb, and C, which suggests a mixed carbide is formed by the addition of 0.1 wt% MWCNTs. The formation of chromium carbides in steels is due to the reaction of chromium and carbon at high temperature (i.e., 800 °C) [28]. As a result, it is assumed that in the sample with 0.1 wt% MWCNTs, a large fraction of MWCNTs has dissolved into the M2 binder and led to the formation of this phase. Surprisingly, this phase was not detected for higher MWCNTs contents, which can be due to the lower solubility of alloying elements in the binder when MWCNTs are added. Furthermore, based on Fig. 4(f) and (g) even distribution of W and V can be observed in the microstructure which supports this explanation.

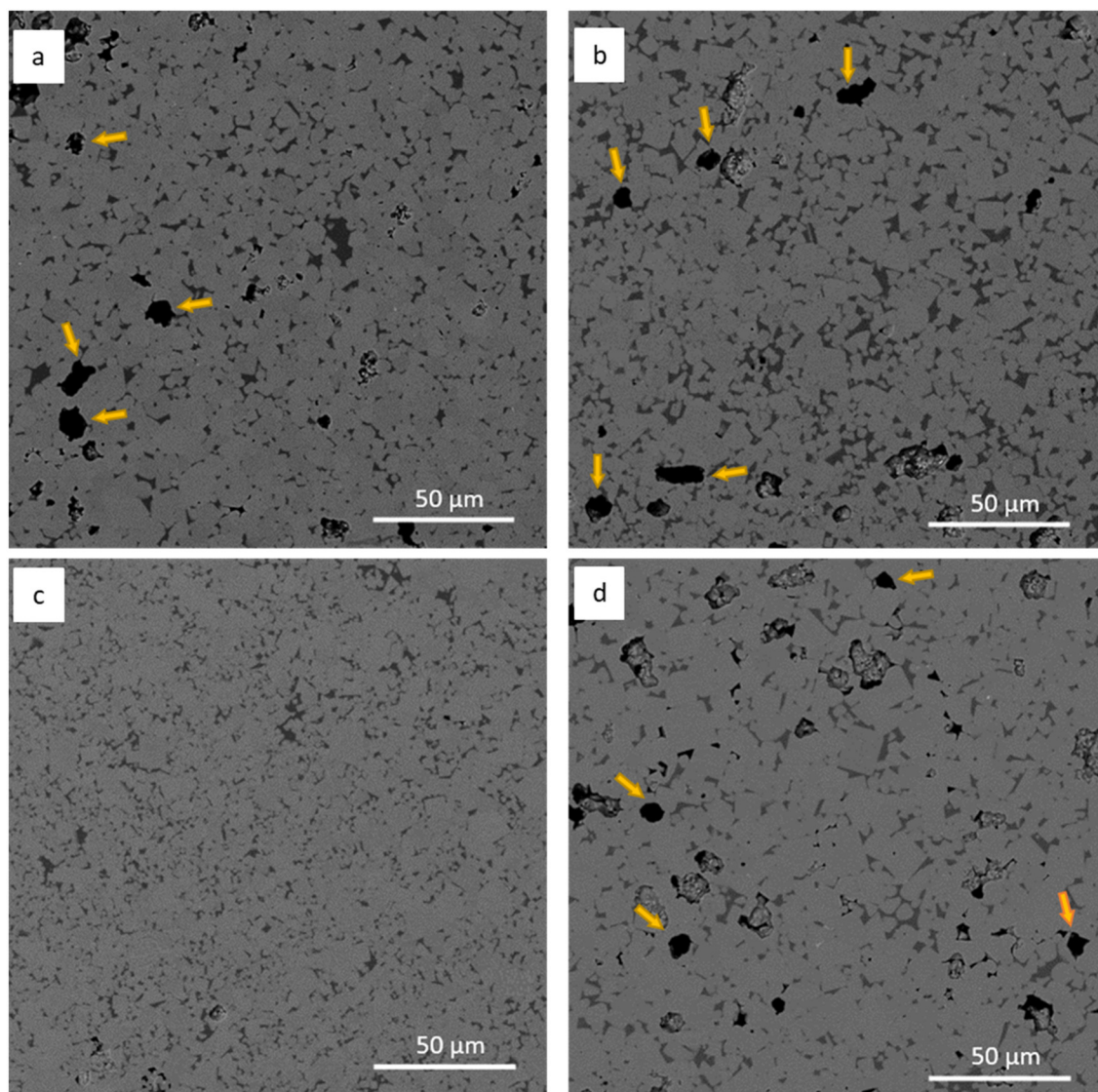


Fig. 2. SEM backscatter micrographs of the sintered NbC-M2 cemented carbide containing (a) 0 wt% (b) 0.1 wt% (c) 0.3 wt%, and (d) 0.9 wt% MWCNTs.

Table 1

Density, relative density and average NbC grain size of the NbC-M2 cemented carbide containing different amounts of MWCNTs after sintering at 1360 °C for 1 h.

MWCNTs (wt%)	0	0.1	0.3	0.9
Density (g.cm^{-3})	7.3136	7.3013	7.5123	7.2893
R.D. (%)	94.50	94.57	97.76	96.20
NbC grain size (μm)	5.54	6.12	7.02	6.87

3.3. Mechanical properties

Vickers hardness and fracture resistance of the sintered NbC-M2-MWCNTs are presented in Fig. 5. The results show that adding small amounts of MWCNTs (i.e., from 0 to 0.3 wt%) increased the hardness from 1101 ± 18 HV to 1470 ± 22 HV, respectively. However, further increase in MWCNTs up to 0.9 wt% caused a drastic drop in hardness down to 997 ± 26 HV. Several factors contribute to the final hardness of cemented carbides. Intrinsic plasticity of ceramic and metallic phases, sintering condition, binder percentage and its distribution, carbide grain size, total carbon content, density, remaining porosities, and bonding strength between the ceramic and metallic phases are the main factors [3,29]. Based on the microstructural investigation (Fig. 2.)

and density measurements (Table 1), the high hardness associated with the sample containing 0.3 wt% MWCNTs is mainly due to its higher relative density. Regarding the fracture resistance, a slight variation in its trend can be noted compared to the hardness trend (Fig. 5). The values of fracture resistance do not represent a remarkable change (variation between 2.7 and 3.6 $\text{MPa.m}^{0.5}$) when the amount of MWCNTs is increased. A decrease in the fracture resistance is seen after adding 0.1 wt% MWCNTs, followed by an increase to the highest value of $3.55 \pm 0.8 \text{ MPa.m}^{0.5}$ for the sample containing 0.3 wt% MWCNTs. Finally, a drop in the fracture resistance can be noted when 0.9 wt% MWCNTs are added to the mixtures. There is an optimum value of 0.3 wt% MWCNTs addition to obtain highest fracture resistance value in NbC-M2-MWCNTs cemented carbides. The reduction of fracture resistance by the addition of 0.1 wt% is associated with the formation of undistributed coarse chromium carbide in the binder (Fig. 4.), which has low ductility and leads to weak fracture properties [28]. The ductility of the metal binder mostly influences fracture resistance of the matrix. Moreover, it is shown that coarse carbide grains can accommodate plastic deformation via dislocations, stacking faults, etc. which would affect the fracture resistance as well [30,31]. Considering this fact and the increasing trend of NbC grain size upon addition of MWCNTs shown in Fig. 3., it can be concluded that other toughening mechanisms exist that caused fluctuation in the fracture resistance. In

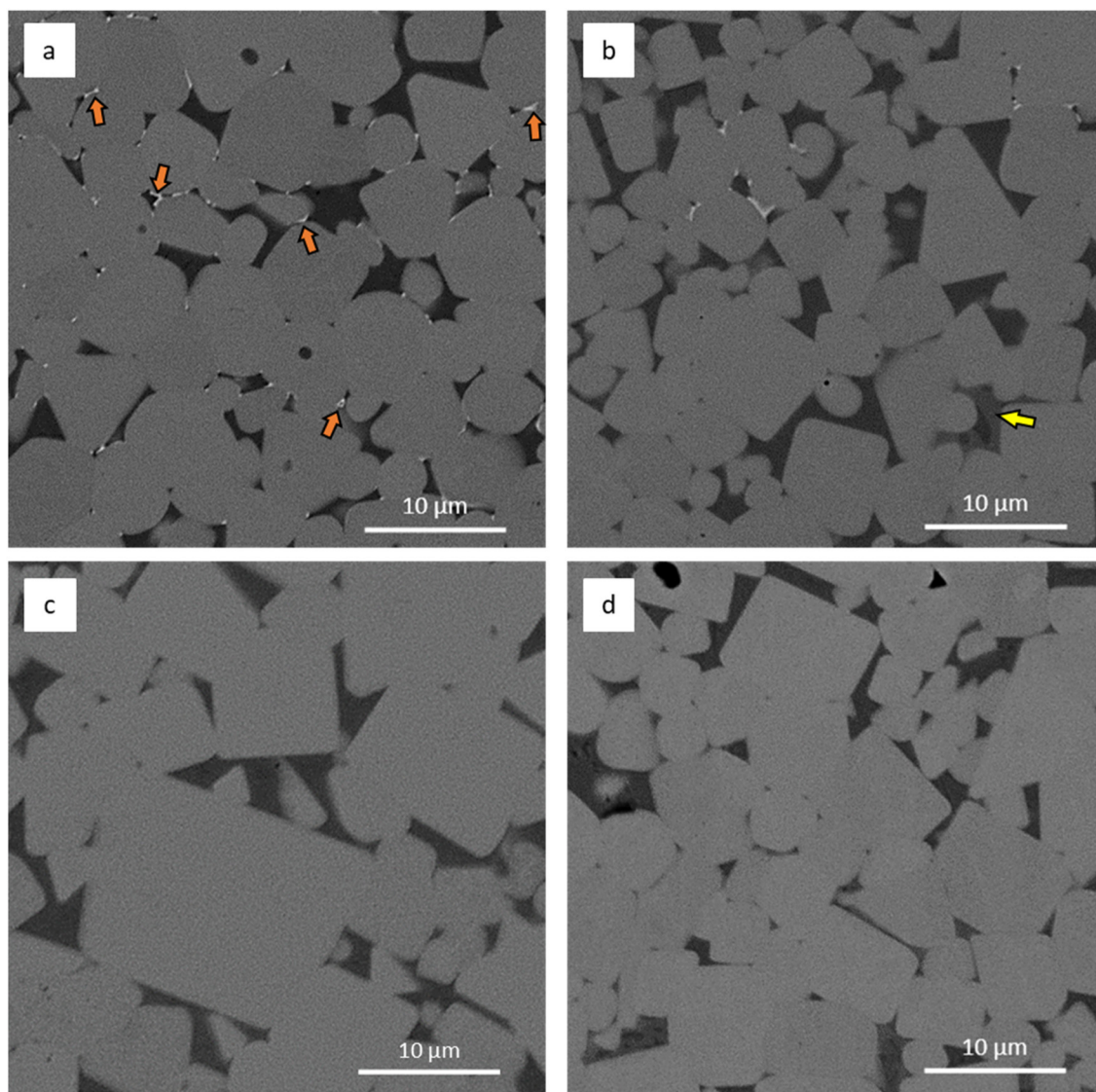


Fig. 3. SEM backscatter images of NbC-M2 containing (a) 0 wt% (b) 0.1 wt% (c) 0.3 wt%, and (d) 0.9 wt% MWCNTs.

order to better understand the mechanisms responsible for enhanced fracture resistance in the sample containing 0.3 wt% MWCNTs, indentation cracks were investigated by SEM. The ability of nanotubes to suppress crack propagation is evident in Fig. 6(a-f). In Fig. 6(b) a bonding between MWCNTs and NbC is evident within the crack. It can be found that the morphology of the NbC is changed into a rod shape at the MWCNTs' tip. According to studies on the formation of metal carbide nanotubes from CNTs and metal powder mixtures [32–34], it is assumed that NbC nanorod is formed at the NbC-MWCNTs interface. Based on Fig. 6(c-f), it seems that the dissipation of crack energy caused by these MWCNTs bridges is responsible for the higher fracture resistance in the NbC-M2-MWCNTs cemented carbides compared to other studies [18]. This toughening mechanism is more active in the NbC-M2–0.3 wt% MWCNTs composite as the highest fracture resistance value was recorded for this sample. Bridging was not observed for the sample containing 0.9 wt% MWCNTs. The lowest hardness and fracture resistance may result from poor dispersion of high MWCNTs loading. It is assumed that imperfect dispersion resulted in heterogeneous stress distribution throughout the cemented carbide. As a result, the existence of high local stress led to the unwanted mechanical properties [35]. This proves that an optimum amount of MWCNTs (here 0.3 wt%) should be added in order to obtain the desired mechanical properties.

Similarly, enhancement in mechanical properties of WC-Co cemented carbide was achieved by the addition of 0.3 wt% MWCNTs as well [20].

Considering the mechanical properties of the samples examined in this research, it is clear that the sample containing 0.3 wt% MWCNTs features the superior combination of hardness and fracture resistance. Microstructural analysis confirmed the formation of bridges in the NbC cracks. In order to have a better understanding of the bonding between NbC and MWCNTs, another mixture containing NbC-5 wt% MWCNTs was prepared via the same sintering procedure. The SEM micrograph taken from the fracture surface of this sample is shown in Fig. 7. Some hackle lines could be traced (Fig. 7(a) marked in red). This feature is already reported in a study by Huang et al. [36], which improves fracture resistance of the matrix. Moreover, bridging between NbC grains is observable. The bonding shown in Fig. 7(b) between the grains is not a typical feature of solid-state sintering. Considering MWCNTs' diameter, it is assumed that the MWCNTs have bonded the grains strongly, and an NbC tube is formed around the MWCNTs. This will support the hypothesis of NbC tube formation when being in contact with CNTs [34]. This idea could introduce new approaches in the generation of hybrid metal carbide composites with superior properties.

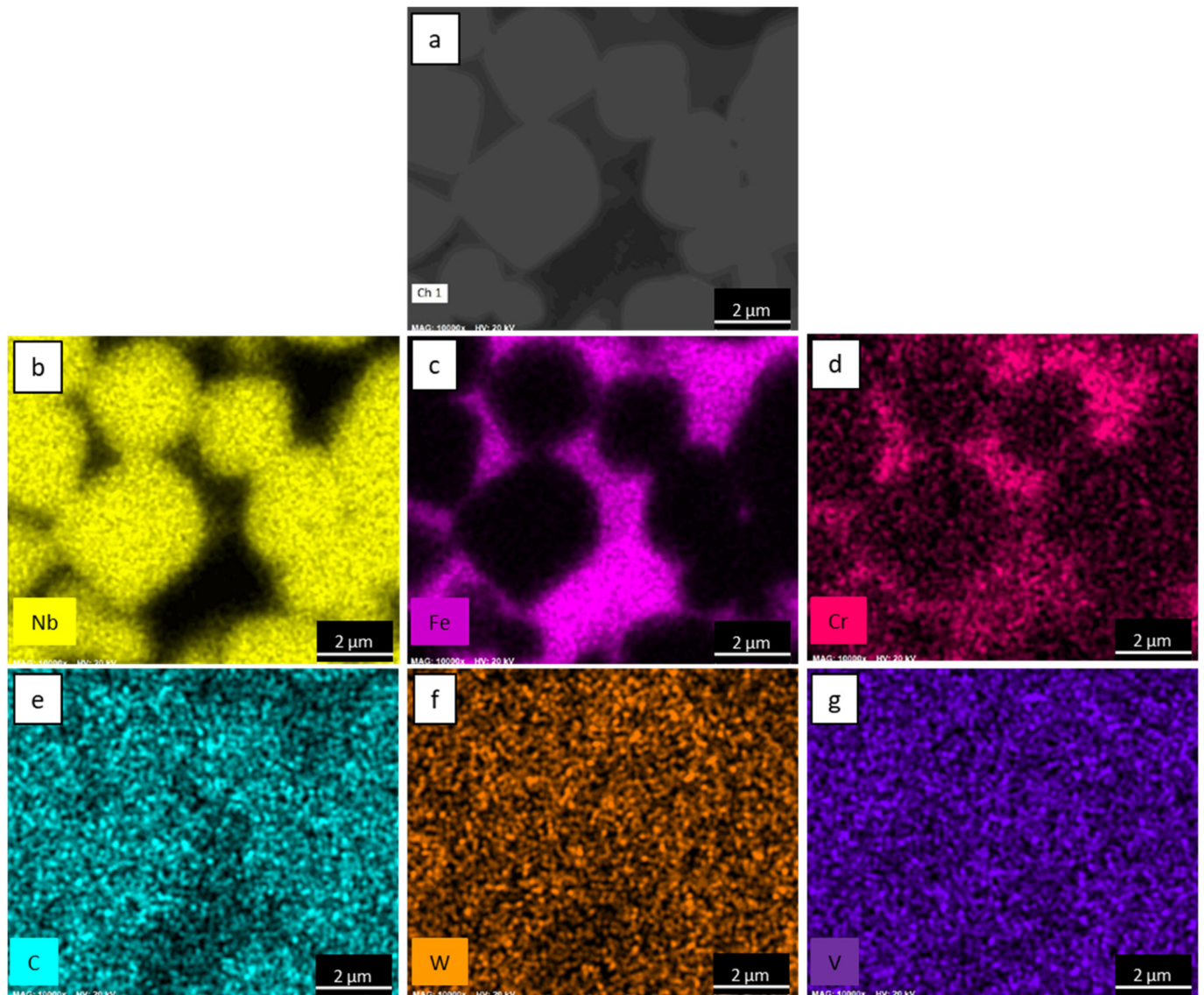


Fig. 4. EDS elemental map of NbC-M2-0.1 wt% MWCNTs sample: (a) SEM micrograph of the selected area for EDS analysis, (b) Nb, (c) Fe, (d) Cr, (e) C, (f) W, and (g) V.

3.4. Phase evolution

Fig. 8. presents X-ray powder diffraction (XRD) patterns of the starting powders. NbC has a B1 cubic rock salt structure with $Fm\bar{3}m$ space group, and its Miller indices are indexed according to JCPDS card number 01-089-3690 (Fig. 8(a)) [37]. M2 steel powder contains two phases, i.e., α -Fe and γ -Fe [38]. Due to high amounts of alloying elements and high cooling rates during gas-atomization, most molten steel has transformed to α -Martensite (JCPDS No. 44-1291). However, a small portion of γ -Fe (JCPDS No. 23-0298) usually exists in the final structure of HSS alloys. Fig. 8(c) shows the XRD pattern of MWCNTs (JCPDS No. 26-1080). The broad peaks represent the nanocrystalline structure of nanotubes [22,39].

The phase evolution of NbC-M2-MWCNTs samples after sintering is shown in Fig. 9(a). From the XRD patterns, two phases i.e., NbC and α -Fe can be identified. As stated in Section 3.2, microstructural analysis via SEM and EDS confirms the presence of three more phases including a white phase containing W, Mo, and Cr (possibly a mixed solid solution carbide) a light grey phase containing Cr, Nb, C (possibly a mixed intermetallic carbide) and MWCNTs. However, these phases are not resolved in XRD patterns, which is due to the limitation of XRD analysis to

detect phases below 5 vol% [40]. A magnified view of NbC's first peak is presented in Fig. 9(b). Careful assessment of this peak reveals that a peak shift occurs by introducing MWCNTs from 0 to 0.9 wt% into the structure. A shift towards lower scattering angles means an increase in the lattice parameter [40]. As it was mentioned earlier, MWCNTs addition has changed the solubility of elements in both M2 and NbC phases. It is evident that the high concentration of alloying elements in the NbC structure has caused an expansion of its lattice and thus shifted the scattering angles towards lower values. This behavior confirms the hypothesis of the higher solubility of elements in the NbC structure by increasing MWCNTs loading. Finally, the change in the diffraction angle of the metal binder was not as strong as that of NbC. However, it is proposed that the α -Fe peaks have shifted towards higher angles based on similar research done by Huang et al. [11].

4. Conclusion

Using powder technique, NbC-M2 cemented carbides reinforced with MWCNTs were successfully fabricated. Results show that the addition of 0.3 wt% MWCNTs leads to the desired combination of hardness, relative density, and fracture resistance compared to the samples

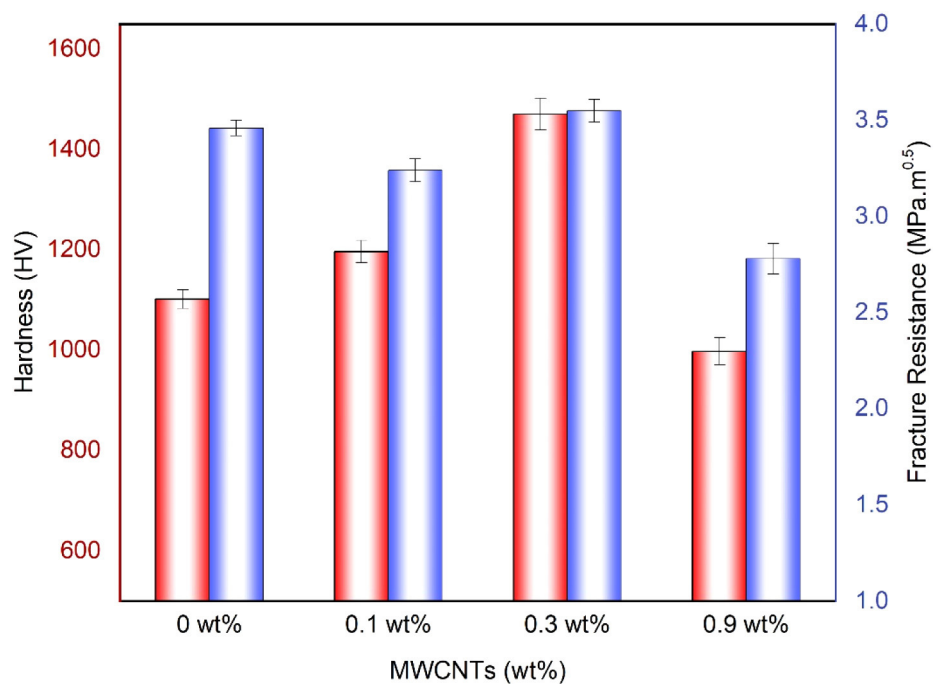


Fig. 5. Vickers hardness and fracture resistance of the sintered NbC-M2 cemented carbide containing different amounts of MWCNTs.

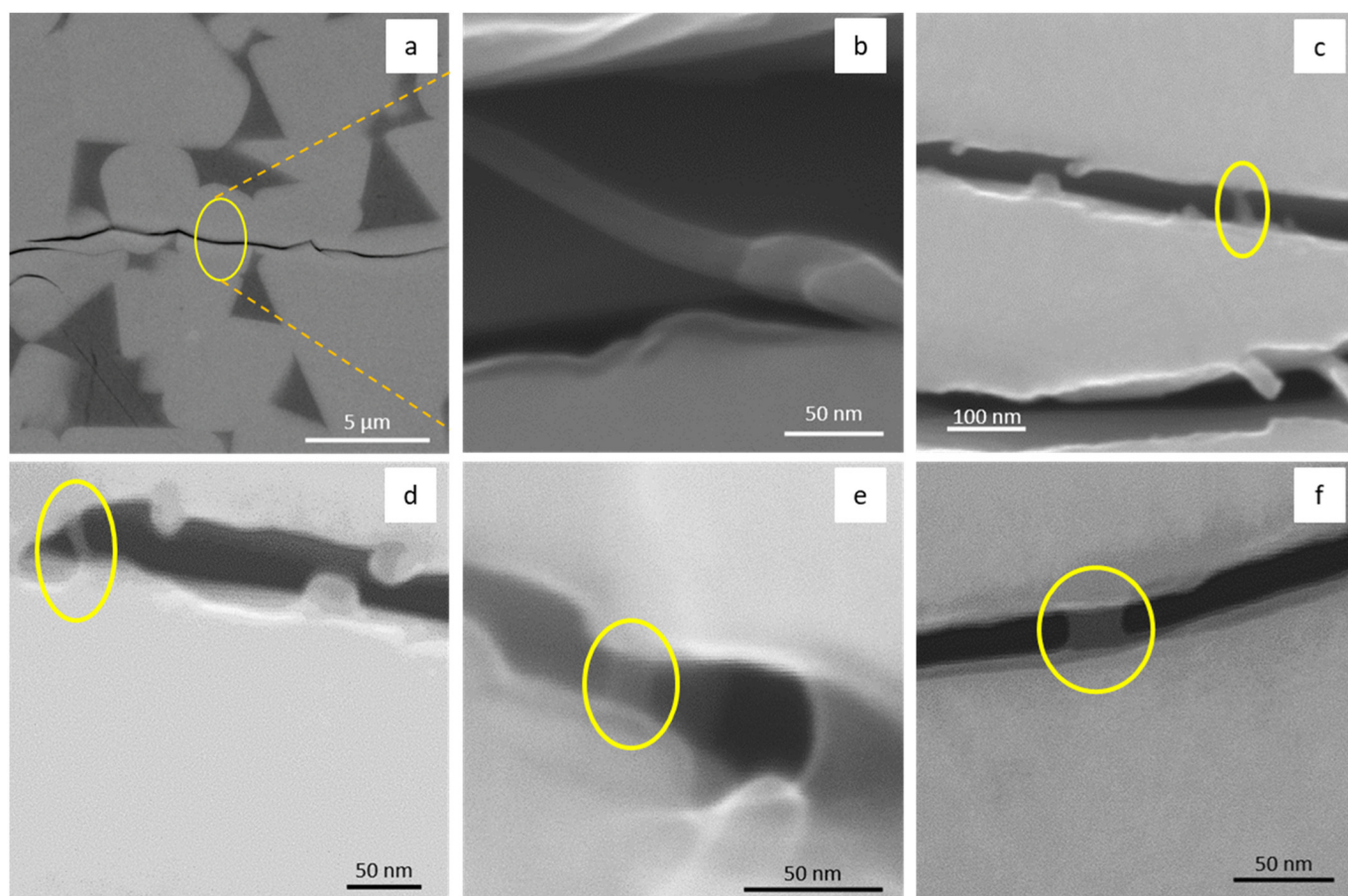


Fig. 6. SEM images of bridging effect of carbon nanotubes formed at the cracks induced by indentation of the sample NbC-M2-0.3 wt% MWCNTs.

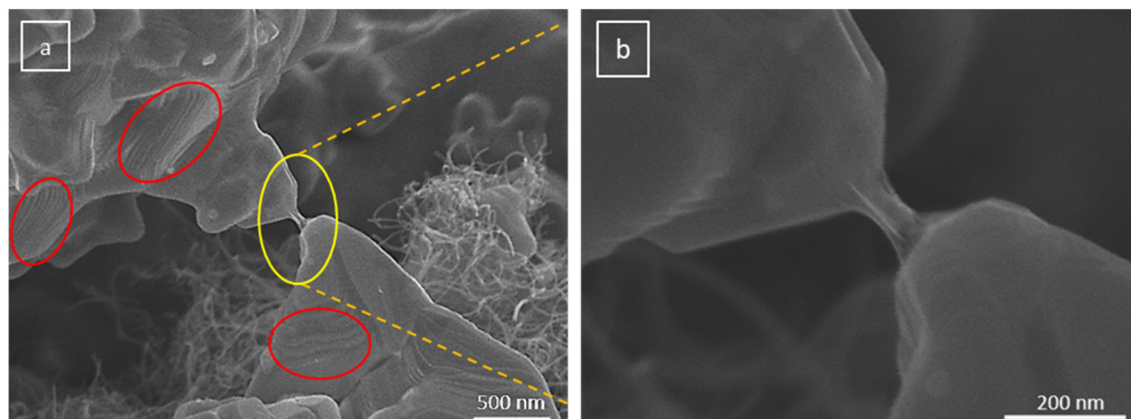


Fig. 7. (a) SEM image of NbC-5 wt% MWCNTs vacuum heated at 1360 °C for 1 h. (b) strong bonding of two NbC grains.

with 0, 0.1, and 0.9 wt% of this material. Maximum hardness, relative density, and fracture resistance of the NbC-M2-0.3 wt% MWCNTs were measured to be 1470 ± 22 HV, 97.76%, and 3.55 ± 0.08 MPa.m^{0.5}, respectively.

From the microstructural analysis, it was found that the amount of MWCNTs has a great influence on the appearance of various phases in the microstructure. A mixed carbide phase consisting of W, Mo, and Cr disappears by the addition of MWCNTs. Moreover, EDS analysis confirmed the formation of undistributed coarse carbide phase rich in Cr, Nb, and C in the metal binder. This was observed only in the sample containing 0.1 wt% of MWCNTs. Microstructural investigations demonstrated bridging of MWCNTs in the sample containing 0.3 wt% MWCNTs, which prevented crack propagation, leading to enhanced mechanical properties. Moreover, strong bonding between NbC and MWCNTs was observed, which could be a new approach in reinforcing transition metal carbide composites. X-ray diffraction revealed no major compositional change by adding MWCNTs after sintering. Meanwhile, MWCNTs addition increased the solubility of the alloying elements in the NbC phase resulting in a peak shift in the XRD patterns. It is concluded that incorporating appropriate amounts of carbon nanotubes into the NbC matrix can provide strong bonding between the carbide grains and CNTs and leads to higher fracture resistance.

Author Statement

All persons who meet authorship criteria are listed as authors, and all authors certify that they have participated sufficiently in the work to take public responsibility for the content, including participation in the concept, design, analysis, writing, or revision of the manuscript.

Category 1

Conception and design of study: Cyrus Zamani, A. Hadian, A.M. Hadian, N. Hampp, R. Esmailzadeh;

acquisition of data: R. Esmailzadeh, H. Reinhardt, M. Dasbach;

analysis and/or interpretation of data: Cyrus Zamani, R. Esmailzadeh, A. Hadian, A.M. Hadian, N. Hampp.

Category 2

Drafting the manuscript: R. Esmailzadeh, Cyrus Zamani;

revising the manuscript critically for important intellectual content: Cyrus Zamani, R. Esmailzadeh, A. Hadian, A.M. Hadian, H. Reinhardt, M. Dasbach;

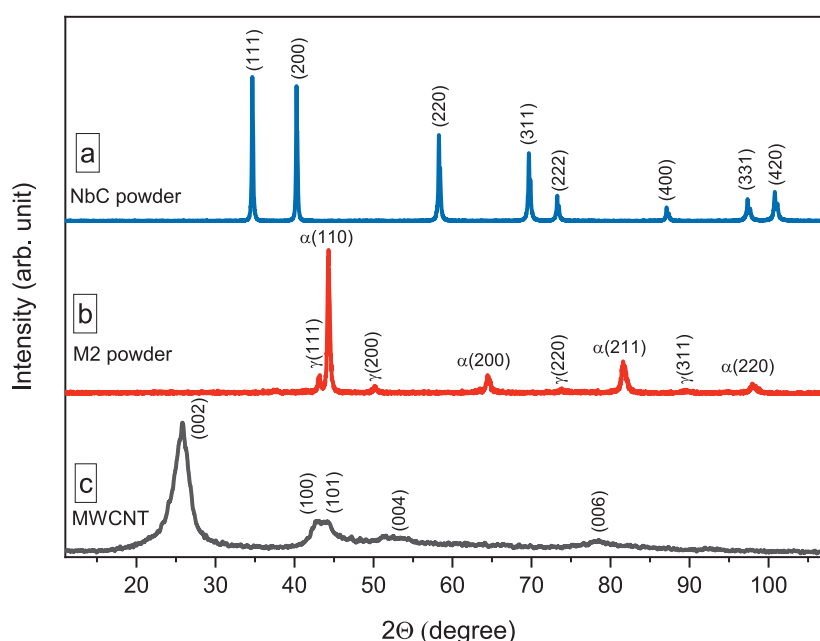


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of as-received powders. (a) NbC, (b) M2 high-speed steel, and (c) MWCNTs.

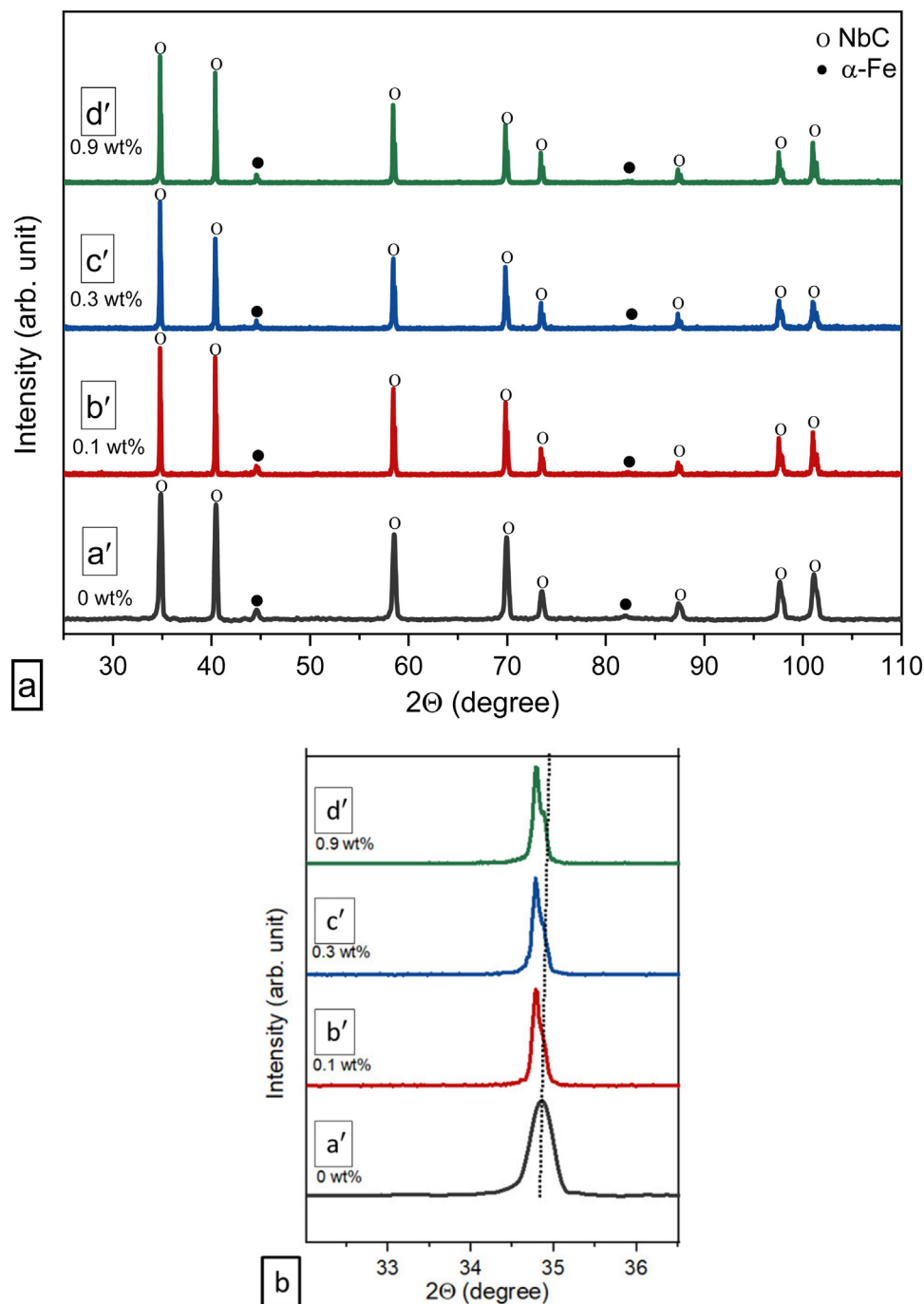


Fig. 9. (a). X-ray diffraction patterns of the sintered NbC-M2 cemented carbide containing MWCNTs. (b) XRD pattern of the highest intensity NbC peak representing a peak shift by adding MWCNTs. (a') 0 wt%, (b') 0.1 wt%, (c') 0.3 wt%, and (d') 0.9 wt%.

Category 3

Approval of the version of the manuscript to be published:
Cyrus Zamani.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

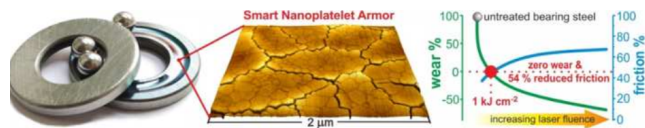
References

- [1] H.O. Pierson, Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, Carbides Nitrides, (1996), pp. 100–117, <https://doi.org/10.1016/b978-081551392-6.50007-6>.
- [2] J. García, V. Collado Ciprés, A. Blomqvist, B. Kaplan, Cemented carbide microstructures: a review, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 80 (2019) 40–68, <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2018.12.004>.
- [3] V.K. Sarin, Comprehensive Hard Materials, (2014), <https://doi.org/10.1016/C2009-1-61070-4>.
- [4] M. Woydt, H. Mohrbacher, J. Vleugels, S. Huang, Niobium carbide for wear protection – tailoring its properties by processing and stoichiometry, Met. Powder Rep. 71 (2016) 265–272, <https://doi.org/10.1016/j.mprp.2015.12.010>.
- [5] M. Kitaichi, Y. Kitagawa, Hard metal disease, Ryoikibetsu Shokogun Shirizu (1994) 566–568, <https://doi.org/10.1136/oem.19.4.239>.
- [6] T. Kraus, P. Schramel, K.H. Schaller, P. Zöbelein, A. Weber, J. Angerer, Exposure assessment in the hard metal manufacturing industry with special regard to

- tungsten and its compounds, *Occup. Environ. Med.* 58 (2001) 631–634, <https://doi.org/10.1136/oem.58.10.631>.
- [7] S. Bastian, W. Busch, D. Kühnel, A. Springer, T. Meißner, R. Holke, S. Scholz, M. Iwe, W. Pompe, M. Gelinsky, A. Potthoff, V. Richter, C. Ikonomidou, K. Schirmer, Toxicity of tungsten carbide and cobalt-doped tungsten carbide nanoparticles in mammalian cells in vitro, *Environ. Health Perspect.* 117 (2009) 530–535, <https://doi.org/10.1289/ehp.0800121>.
 - [8] M. Woydt, S. Huang, E. Cannizza, J. Vleugels, H. Mohrbacher, Niobium carbide for machining and wear protection – evolution of properties, *Met. Powder Rep.* 74 (2019) 82–89, <https://doi.org/10.1016/j.mprp.2019.02.002>.
 - [9] S.G. Huang, J. Vleugels, H. Mohrbacher, Stainless steel bonded NbC matrix cermets using a submicron NbC starting powder, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 63 (2017) 26–31, <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2016.04.021>.
 - [10] R.M. Genga, L.A. Cornish, M. Woydt, A. Janse van Vuuren, C. Polese, Microstructure, mechanical and machining properties of LPS and SPS NbC cemented carbides for face-milling of grey cast iron, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 73 (2018) 111–120, <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2017.12.036>.
 - [11] S. Huang, P. De Baets, J. Sukumaran, H. Mohrbacher, M. Woydt, J. Vleugels, Effect of carbon content on the microstructure and mechanical properties of NbC-Ni based cermets, *Metals (Basel)*. 8 (2018) 1–13, <https://doi.org/10.3390/met8030178>.
 - [12] A. Hadian, C. Zamani, F.J. Clemens, Effect of sintering temperature on microstructural evolution of M48 high speed tool steel bonded NbC matrix cemented carbides sintered in inert atmosphere, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 74 (2018) 20–27, <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2018.02.021>.
 - [13] A. Hadian, C. Zamani, F.J. Clemens, Sintering behavior of NbC based cemented carbides bonded with M2 high speed steel, *Ceram. Int.* 45 (2019) 8616–8625, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.181>.
 - [14] A. Hadian, C. Zamani, L. Gorjan, F.J. Clemens, Thermoplastic processing and de-binding behavior of NbC-M2 high speed steel cemented carbide, *J. Mater. Process. Technol.* 263 (2019) 91–100, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.08.006>.
 - [15] S.G. Huang, J. Vleugels, H. Mohrbacher, M. Woydt, NbC grain growth control and mechanical properties of Ni bonded NbC cermets prepared by vacuum liquid phase sintering, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 72 (2018) 63–70, <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2017.12.013>.
 - [16] S.G. Huang, J. Vleugels, H. Mohrbacher, M. Woydt, Microstructure and mechanical properties of NbC matrix cermets using Ni containing metal binder, *Met. Powder Rep.* 71 (2016) 349–355, <https://doi.org/10.1016/j.mprp.2016.05.009>.
 - [17] S.G. Huang, H.B. Nie, X.Y. Guo, J. Vleugels, J.H. Huang, H. Mohrbacher, N.K. Rajendhran, J. Sukumaran, P. De Baets, E. Cannizza, M. Woydt, Microstructural investigation and machining performance of NbC-ti(C0.5Nb0.5) matrix cermets, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 84 (2019) 105038, <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2019.105038>.
 - [18] J. Cho, A.R. Boccacini, M.S.P. Shaffer, Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 1934–1951, <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3262-9>.
 - [19] Z. Xia, L. Riester, W.A. Curtin, H. Li, B.W. Sheldon, J. Liang, B. Chang, J.M. Xu, Direct observation of toughening mechanisms in carbon nanotube ceramic matrix composites, *Acta Mater.* 52 (2004) 931–944, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.10.050>.
 - [20] F. Zhang, J. Shen, J. Sun, Processing and properties of carbon nanotubes-nano-WC-co composites, *Mater. Sci. Eng. A* 381 (2004) 86–91, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.03.061>.
 - [21] D.K. Shetty, I.G. Wright, P.N. Mincer, A.H. Clauer, Indentation fracture of WC-co cermets, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 1873–1882, <https://doi.org/10.1007/BF00555296>.
 - [22] T. Belin, F. Epron, Characterization methods of carbon nanotubes: a review, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 119 (2005) 105–118, <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.02.046>.
 - [23] J.H. Lehman, M. Terrones, V. Meunier, E. Mansfield, K.E. Hurst, Evaluating the characteristics of multiwall carbon, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 2581–2602, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.03.028>.
 - [24] H. Andren, Microstructures of cemented carbides, *Mater. Des.* (2001) 491–498, [https://doi.org/10.1016/S0261-3069\(01\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S0261-3069(01)00006-1).
 - [25] X.L. Shi, H. Yang, S. Wang, G. Shao, X. Duan, Fabrication and properties of WC-10Co cemented carbide reinforced by multi-walled carbon nanotubes, *Mater. Sci. Eng. A* 486 (2008) 489–495, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.10.022>.
 - [26] R.M. German, *Liquid Phase Sintering*, Springer Science + Business Media, New York, 1985, <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3599-1>.
 - [27] Q. Yang, S. Yu, C. Zheng, J. Liao, J. Li, L. Chen, S. Guo, Y. Ye, H. Chen, Effect of carbon content on microstructure and mechanical properties of WC-10Co cemented carbides with plate-like WC grain, *Ceram. Int.* (2019) 1824–1829, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.158>.
 - [28] M.G. di V. Cuppari, S.F. Santos, Physical properties of the NbC carbide, *Metals (Basel)* 6 (2016), <https://doi.org/10.3390/met6100250>.
 - [29] X. Zhao, M. Togaru, Q. Guo, C.R. Weinberger, L. Lamberson, G.B. Thompson, Carbon influence on fracture toughness of niobium carbides, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 5167–5173, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.022>.
 - [30] X. Liu, J. Zhang, C. Hou, H. Wang, X. Song, Z. Nie, Mechanisms of WC plastic deformation in cemented carbide, *Mater. Des.* 150 (2018) 154–164, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.04.025>.
 - [31] G. Östberg, K. Buss, M. Christensen, S. Norgren, H.O. Andrén, D. Mari, G. Wahnström, I. Reineck, Mechanisms of plastic deformation of WC-co and ti(C, N)-WC-co, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 24 (2006) 135–144, <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2005.04.009>.
 - [32] E.W. Wong, B.W. Maynor, L.D. Burns, C.M. Lieber, Growth of metal carbide nanotubes and nanorods, *Chem. Mater.* 4756 (1996) 2041–2046, <https://doi.org/10.1021/cm960083b>.
 - [33] K. Kobayashi, R. Kitaura, Q. Wang, I. Wakamori, H. Shinohara, S. Anada, T. Nagase, T. Saito, M. Kiyomiya, H. Yasuda, Synthesis of refractory conductive niobium carbide nanowires within the inner space of carbon nanotube templates, *Appl. Phys. Express* 7 (015101) (2014) 5–9, <https://doi.org/10.7567/APEX.7.015101>.
 - [34] Y. Zhang, Heterostructures of single-walled carbon nanotubes and carbide nanorods, *Science* 285 (5434) (1999) 1719–1722, <https://doi.org/10.1126/science.285.5434.1719>.
 - [35] P. Kenny, The application of fracture mechanics to cemented tungsten carbide, *Powder Metall.* 14 (1971) 22–38, <https://doi.org/10.1179/pom.1971.14.27.002>.
 - [36] S.G. Huang, J. Vleugels, H. Mohrbacher, M. Woydt, Microstructure and tribological performance of NbC-Ni cermets modified by VC and Mo2C, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 66 (2017) 188–197.
 - [37] C.J. Smith, C.R. Weinberger, G.B. Thompson, Phase stability and microstructural formations in the niobium carbides, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 4850–4866, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.041>.
 - [38] I.H. Sharma, S. Sharma, Cryogenic processing of HSS M2: mechanical properties and XRD analysis, *MATEC Web Conf.* 57 (2016), <https://doi.org/10.1051/mateconf/20165703009>.
 - [39] W.H. Tan, S.L. Lee, C.T. Chong, TEM and XRD analysis of carbon nanotubes synthesised from flame, *Key Eng. Mater.* (2017) 470–475, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.723.470> 723 KEM.
 - [40] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed, Pearson Education Limited, 2014.

9.5 Conformable Metal Oxide Platelets – A Smart Surface Armor for Green Tribology

H. Reinhardt, P. Chizhik,
D. Dietzel, H.-C. Kim,
M. Dasbach, A. Schirmeisen,
N. Hampp.
Tribology International,
-eingereicht-



9.5.1 Kurzzusammenfassung und Darstellung der Eigenleistung

Die Reduktion von Reibung und Verschleiß ist für viele Anwendungen von zentralem Interesse, beispielsweise bei der Verwendung von aufeinanderreibenden Stahlkomponenten mit Öl als Schmiermittel. Diese Studie stellt die Lasersynthese von Metalloxydplatten vor, welche aus vertikal ausgerichteten Metalloxyd $nanorods$ bestehen. Diese Oberflächenmodifikation verbessert signifikant die tribologischen Eigenschaften von 100Cr6, einem in Kugellagern oft verwendeten Material, wobei fast kein Verschleiß und eine Reibungsreduktion um 54 % zu verzeichnen sind. Die durch den Laserprozess entstehenden Metalloxydplatten schützen die Oberfläche des Stahls und zeigen dabei auch unter starken Abriebsbedingungen in einem *pin-to-disc* Tribometer einen guten Schutz. Diese Eigenschaft ergibt sich aus der speziellen Oberflächenstruktur, die sich gut an etwaige Oberflächendeformationen, hervorgerufen durch hohen mechanischen Stress, anpassen kann.

Bei dieser Studie handelt es sich um ein Kooperationsprojekt der Justus-Liebig-Universität Gießen und der Philipps-Universität Marburg.

Das Manuskript wurde für die kumulative Ergebnisdarstellung nicht berücksichtigt, da es sich um eine thematisch abgegrenzte Arbeit handelt, welche von mir in der Ergebniserhebung und Interpretation unterstützt wurde.⁵

⁵Das Manuskript befindet sich zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Dissertation im Eingereicht-Status. Daher zeigt das folgende Manuskript eine vorläufige Version.

1

2

3

4

5

6

7

8

9

Conformable Metal Oxide Platelets – A Smart Surface Armor for Green Tribology

10 Hendrik M. Reinhardt^a, Petr Chizhik^b, Dirk Dietzel^{b,c}, Hee-Cheol Kim^a, Michael Dasbach^a,
11 André Schirmeisen^{b,c}, Norbert Hampp^a

12 ^a*Institute of Physical Chemistry, Philipps-Universität Marburg, 35043 Marburg, Germany*

13 ^b*Institute of Applied Physics, Justus-Liebig-University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, D-35392 Giessen, Germany*

14 ^c*Center for Materials Research, Justus-Liebig-Universität, 35392 Gießen, Germany*

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

Abstract

The reduction of friction and wear is a crucial performance criterion for most technical processes. This is particularly true for the ubiquitous case of oil lubricated machinery made from steel components. Here we introduce a facile laser treatment that generates a layer of conformable metal oxide platelets consisting of vertically aligned transition metal oxides nanorods on a steel substrate. This layer significantly enhances the tribological performance of bearing steel 100Cr6, a material widely used for the manufacture of ball and roller bearings. Close to zero wear with simultaneous reduction of friction by 54% was achieved. The laser treatment is conducted in ambient air and exploits self-organization for the generation of submicron-sized metal oxide platelets that protect the surfaces of bearing steel similar to scale armor. Even under the harsh conditions in a pin-on-disk tribometer these metal oxide platelets turn out to be remarkably robust against detachment and crumbling for lasting millions of cycles at a slip rate of 100%. The origin of this resilience is based on a special substructure of the platelets that, counter-intuitively for ceramic material, enables shape adaptations to surface deformations emergent upon high mechanical stress.

Keywords: Laser-modification, Metal-oxides, Nanorods, surface protective layer

1. Introduction

For economic and ecologic reasons, the reduction of friction and wear in technological systems has become a topic of ever increasing importance [1, 2, 3]. In this context, especially oil lubricated machinery plays an important role, since components like gear boxes and bearings are ubiquitous in essential sectors such as transportation, production and energy generation. In order to improve the performance of such systems, there are basically two approaches that can be applied.

One approach is to focus on the lubricants. But due to their long history of development, lubricants are already highly optimized for almost every application and available at industrial scales. Improvement potentials are therefore found rather in the admixture of application-specific additives. Besides using well known additives like zinc dialkyldithiophosphate (ZDDP)

Email addresses: reinhardt@staff.uni-marburg.de (Hendrik M. Reinhardt),
andre.schirmeisen@ap.physik.uni-giessen.de (André Schirmeisen)

[4, 5], molybdenum dithiocarbamates (MoDTC) [6], and MoS₂ [6], new approaches are currently evolving that include materials like e.g. nanoparticles [6, 7], phyllosilicates [8, 9, 10, 11], or graphene [12, 13, 14] as well as new concepts like e.g. superlubricity [7, 15, 16, 17].

An alternative approach, that offers potential for optimization, is on the other hand the surface modification of the metal components used in a lubricated environment. Here, the tribological suitability depends to a large extent on factors such as surface roughness and hardness, as well as the wettability of surfaces with lubricants. Although some additives allow for an in-situ-modification of the surfaces [5, 11] the general approach is surface modification during the production stage. For instance, hard coatings like DLC films can be applied to improve tribological properties [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24]. However, techniques for applying hard coatings such as chemical or physical vapor deposition (CVD or PVD) [25] are associated with high acquisition and operating costs which limits their economic use to special applications. By contrast, the integration of laser-based processes is comparatively favorable, since costs for integration and operation are significantly lower. Laser micromachining already developed into a well-established method for the generation of lubrication pockets or rather surface patterns facilitating the transport of lubricants to required positions [26, 27]. In addition to that, intense laser irradiation is used to adapt the interfacial shear stress distribution of materials to specific tribological requirements [28, 29, 30, 31, 32, 33].

From the viewpoint of practical applicability, a fast and robust laser process running under ambient conditions is a worthwhile goal. As such, the objective of this study was the investigation of laser-induced surface modifications in ambient air. Friction-reducing effects of laser-generated metal oxide films on steel have already been reported though their origin is not fully understood yet [34, 35]. Oxide films are commonly recognized as suppressors of welding bridges between friction pairs, thus resembling a factor that improves tribological behavior. However, the susceptibility of metal oxide films against mechanical stress appears to be a major hurdle for practical applications [36].

The present study shows that this limitation can be overcome by a laser process that utilizes self-organization for the generation of hierarchically structured metal oxides. Chromium steel 100Cr6, a material frequently applied for the manufacture of ball and roller bearings, is used for demonstration purposes. The formation of metal oxides on 100Cr6 was induced by photothermal heating with a nanosecond pulsed laser. Depending on the energy input per unit area, henceforth referred to as laser fluence F , 100Cr6 steel shows intriguing transformations of its tribological characteristics: Surface modification with $F = 67 \text{ Jcm}^{-2}$ resulted in friction reduced by 90% while a laser fluence of $F = 1067 \text{ Jcm}^{-2}$ yields about 50% reduction of friction combined with close to zero wear. The observed effects originate from submicron platelets which consist of vertically aligned transition metal oxides nanorods that cover the surface of laser modified 100Cr6 similar to scale armor.

2. RESULTS AND DISCUSSION

The impact of pulsed laser modification on the tribological properties of 100Cr6 was analyzed on a series of 10 samples. Surface modifications were conducted with a frequency-doubled Nd:YVO₄ laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) emitting nanosecond pulses (6 ns) with an energy of $32 \mu\text{J}$ at a frequency of 50 kHz. The laser beam was focused to a spot of $30 \mu\text{m}$ diameter ($1e^{-2}$) and scanned with variable speeds thus subjecting each of the 10 samples to a different laser fluence F . Irradiations were carried out in ambient air and are therefore accompanied by oxidation, as

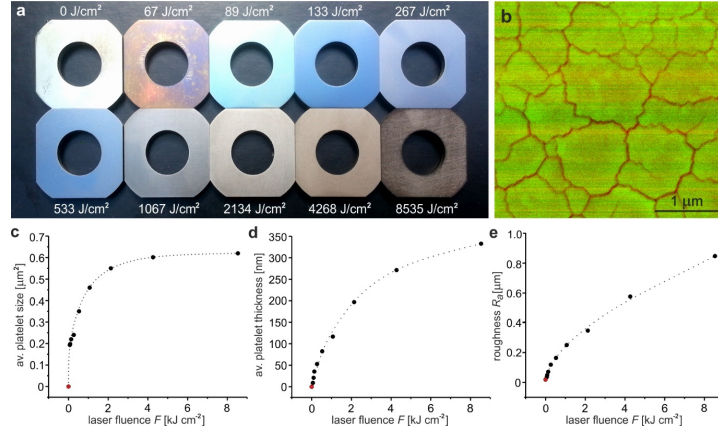


Figure 1: Formation of metal oxide platelets on 100Cr6 bearing steel. (a) Set of 10 bearing steel samples (100Cr6, edge length 2 cm) for tribological evaluation. Laser fluences F applied for respective surface modifications are indicated for each sample. (b) Electron micrograph of metal oxide platelets on bearing steel modified with $F = 2134 \text{ J cm}^{-2}$. (c) Statistical analysis of the average surface area of metal oxide platelets in dependence on the laser fluence. (d) Average platelet thickness as well as root mean square roughness (e) versus the laser fluence applied for surface modification.

annealing colors on laser modified 100Cr6 samples show (Fig. 1a). A detailed description of the laser-induced oxidation process is provided in a previous publication[37].

In short, the irradiation of steel under given conditions leads to surface melting. Liquid thin films are intrinsically unstable thus transforming into thermodynamically more favorable geometries in a process called dewetting. In the present case, this leads to the formation of nanometer-sized droplets which simultaneously oxidize due to contact with air. The resulting metal oxides do not cover the surface of 100Cr6 as a film, but rather form closely packed platelets divided by gaps of a few tens of nanometers (Fig. 1b). Cracks are caused by the rapid heating and cooling cycles that occur when the laser spot is scanned over 100Cr6. Since the coefficients of thermal expansion are not identical for the steel and its oxides, rapid thermal cycling induces distortion stress which causes crack formation. This is apparent by a dependence found between the speed at which the laser spot is scanned across steel samples and the average size of resulting metal oxide platelets (Fig. 1c). High scan speeds, which are synonymous with low laser fluences, lead to the formation of smaller platelets compared to low scan speeds. A saturation behavior of this dependence is observed for laser fluences exceeding 2 kJ cm^{-2} . In general, the variation of laser spot scan speeds facilitates the adjustment of platelet sizes in a range of 0.2 to 0.6 µm^2 . Similarly, the thickness of metal oxides generated by pulsed laser treatment of 100Cr6 is tunable by means of the applied laser fluence Fig. 1d). Starting from the natural passivation layer of the steel, metal oxides up to a thickness of 340 nm were created within the frame of this screening. In addition to this, the surface roughness of laser modified 100Cr6 samples was analyzed. All roughness values have been determined as root mean square roughness R_a shown in Fig. 1e. Surface roughnesses are consistently rising with increasing laser fluence.

The analysis of tribological properties was conducted using a pin-on-disk tribometer schematically displayed in Fig. 2a [11, 38]. 100Cr6 ball bearing balls with a diameter of 6 mm served as counterbodies against laser modified 100Cr6 substrates. A constant load of 7 N was applied in the contact between the ball and the disk. All measurements were conducted under lubrication with standard commercial gear oil (Castrol X320) at a constant temperature of 70°C . Friction

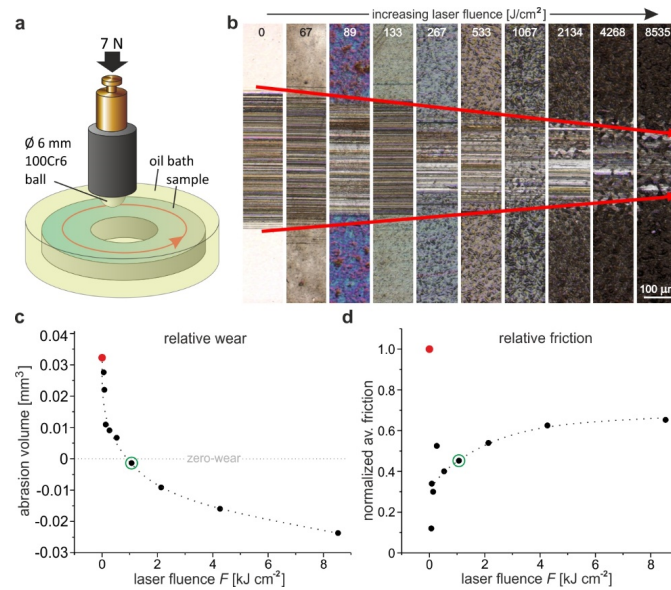


Figure 2: Tribological evaluation of laser-modified 100Cr6 bearing steel. (a) Schematic representation of the ball-on-disk-tribometer used for tribological tests. (b) Optical micrographs of wear tracks induced by tribological tests (c) Absolute abrasion volume of laser modified 100Cr6 samples in comparison to an unmodified 100Cr6 reference sample (red dot). (d) Relative friction of laser modified 100Cr6 samples in comparison to unmodified 100Cr6 (reference marked in red and normalized to 1).

forces were permanently recorded while spinning the steel ball at a constant rotational speed of 2500 rpm which equals a sliding speed of appr. 2ms^{-1} . Under these conditions, each sample was tested for 23 hours which results in 3.45 million revolutions or rather a total sliding distance of 165 km.

After a run-in period of 1-2 hours, the interfacial friction remained essentially unchanged for the residual duration of tribological tests (see supporting information for details). Wear scars induced by the tribological tests are shown in Fig. 2b. Steady decreases of the wear scar widths indicate improving resistance to wear with increasing laser fluence F . It is noticeable that samples treated with laser fluences below 1kJcm^{-2} show typical stripe patterns whereas those exposed to higher doses rather show rugged wear tracks. Investigations with white light interferometry (see supporting information for details) revealed significant differences in the overall wear behavior across the sample set (Fig. 2c).

Samples modified with laser fluences below 1kJcm^{-2} generally show abrasion, whereas abrasion volumes are negative for samples subjected to laser treatments exceeding 1kJcm^{-2} . The latter implicates material deposits on samples during pin-on-disk-testing. Abrasion marks observed on steel balls used as counterbodies for respective test runs disclose the source of the deposited material. It is thus evident that 100Cr6 bearing steel modified with laser fluences exceeding 1kJcm^{-2} is more abrasion resistant than its untreated counterpart.

Practically wear-free bearing steel 100Cr6 can be obtained when a laser fluence of appr. 1kJcm^{-2} is applied for surface treatment, as the corresponding sample marked with a green circle demonstrates (Figure 2c). Besides total wear, the average friction was determined for each sample based on data obtained from pin-on-disk experiments (see supporting information

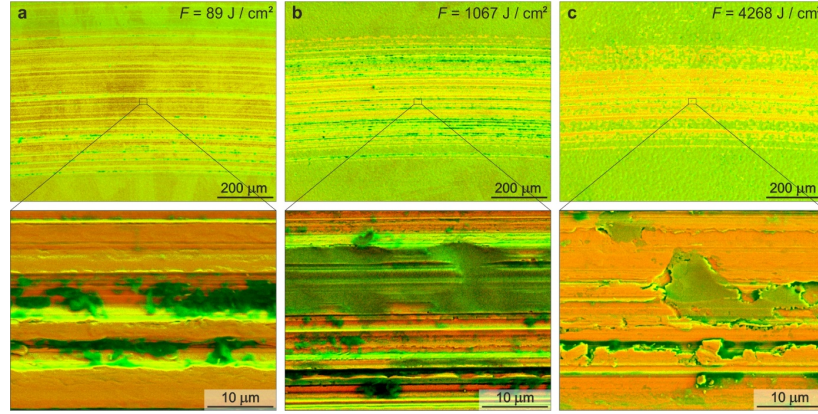


Figure 3: Wear track morphology of laser-modified bearing steel. SEM inspection of wear tracks on 100Cr6 laser-modified with $F = 89 Jcm^{-2}$ (a), $F = 1067 Jcm^{-2}$ (b), and $F = 4268 Jcm^{-2}$ (c). Metals are contrasted in orange whereas metal oxides are green.

for details). Figure 2d shows average friction values for all laser modified samples in relative comparison to untreated 100Cr6 steel (red point). It is striking, that the lowest irradiation dose applied for surface modification ($F = 67 kJcm^{-2}$) results in an almost 90 % reduction of relative friction. Samples exposed to laser fluences in the range of 89 to $267 Jcm^{-2}$ show an upward trend of relative friction which is characterized by distinct dispersion. Further increases of laser fluence lead to a steady rise running into saturation on a level of about 35 % friction reduction compared to untreated 100Cr6. The virtually wear-free sample (marked with a green circle in Figures 2c and 2d) falls into this regime and shows a reduction of friction exceeding 50 % compared to untreated 100Cr6.

From a practical point of view, this very combination is considered ideal, whilst higher reductions of friction may be achieved. It must, however, be noted that the susceptibility of laser-generated metal oxide platelets to mechanical damage depends on their thickness. An electron micrograph of the wear track on a sample modified with $F = 89 Jcm^{-2}$ shows that metal oxide platelets of only 25 nm thickness are seriously damaged during pin-on-disk testing (Fig. 3a). In contrast to that, metal oxide platelets featuring 120 nm thickness ($F = 1067 Jcm^{-2}$) still cover extended surface areas of the bearing steel after pin-on-disk testing (Fig. 3b). Further increases of F result in metal oxides that are almost unaffected by attrition upon pin-on-disk testing. Metal abrasion from 100Cr6 steel ball counterbodies covers the wear track of 100Cr6 modified with $F = 4268 Jcm^{-2}$ (ca. 275 nm oxide thickness) as the SEM inspection shows (Fig. 3c).

From a tribological point of view, neither negative nor positive abrasion volumes are desirable as both indicate wear of at least one part of a friction pair. Consequently, a zero-wear behavior, as observed for 100Cr6 treated with $F = 1067 Jcm^{-2}$, is of great interest specifically in the given case of concomitant friction reduction by 54 % (green circles in Fig. 2c,d).

The origin of these unusual tribological properties has been investigated: Electron micrographs illustrated in Fig. 4a-d show that the wear track of 100Cr6 modified with $F = 1067 Jcm^{-2}$ is predominantly covered with metal oxide platelets. Even in mechanically stressed areas, abrasion does not necessarily occur, but rather the platelets adapt to morphological changes such as scratches engraved by the steel ball counterbody. Considering that metal oxides are usually associated with properties such as hardness and brittleness, the observed plastic deformations of

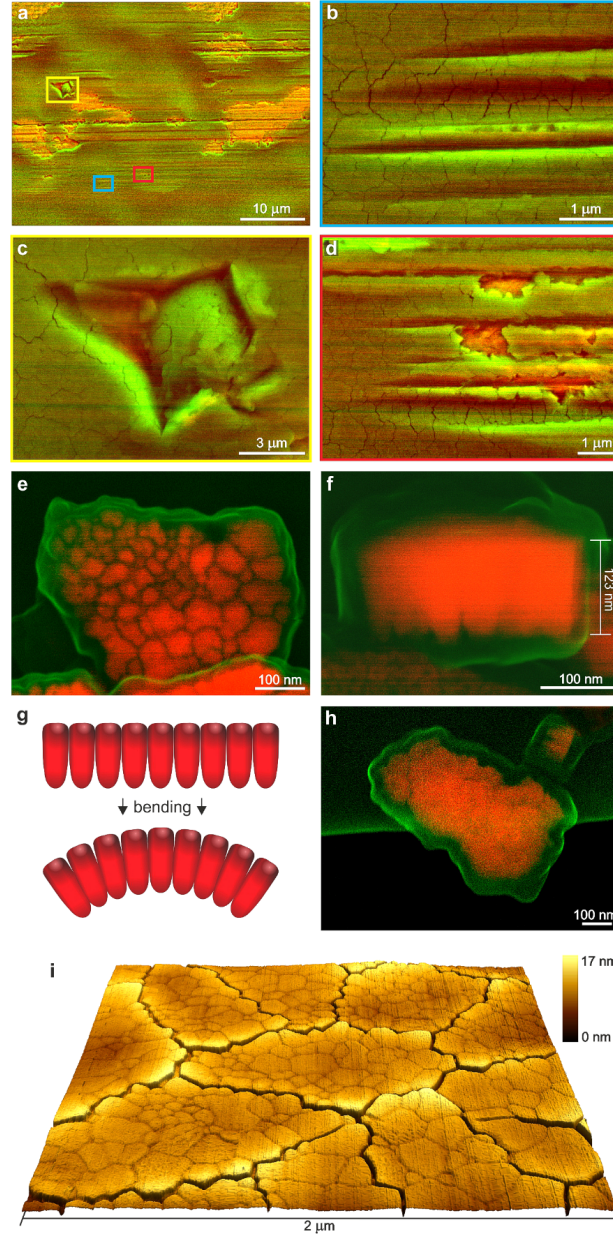


Figure 4: Origin of the tribological performance of laser generated metal oxide platelets. (a) SEM inspection of a wear track on bearing steel 100Cr6 modified with a fluence of $F = 1067 \text{ Jcm}^{-2}$. Metal oxides are contrasted in green whereas the underlying steel contrasts in orange. (b-d) Detailed views on areas marked by respective color frames in (a). (e, f) SEM image of a single metal-oxide platelet ($F = 1067 \text{ Jcm}^{-2}$) revealing a substructure of vertically aligned nanorods. (g) Schematic representation of bending or rather shape adaption of a nanorod array. (h) A nanorod-array hanging down over the edge of a carbon thin film. (i) AFM topography of 100Cr6 modified with $F = 1067 \text{ Jcm}^{-2}$.

laser generated-metal oxide platelets are quite astonishing. They are warping around sharp edges and corners of newly created morphologies without exposing the metal substrate (Fig. 4b,c).

Cracking and crumbling of the platelets seems to occur only under excessive distortion. The origin for this flexibility was found in a special substructure that can be described as an array of vertically aligned metal oxide nanorods (Fig. 4e,f). For 100Cr6 modified with $F = 1067 Jcm^{-2}$, the diameters of these nanorods vary in a range between 10 and 100 nm while their lengths show a narrow distribution around 120 nm. Due to the conical shape of these nanorods, the platelets, which resemble nanorod arrays, can bend out of their initially planar geometry without building up destructive mechanical stress (Fig. 4g). A platelet hanging down from an edge similar to Salvatore Dali's "Melting Clocks" provides an exemplary demonstration of mechanically unimpeded bending (Fig. 4h). This extraordinary flexibility ensures the longevity of laser-generated metal oxide platelets. Moreover, the hierarchical structure of metal oxide platelets promotes wettability with lubricants as the AFM topography displayed in Fig. 4i suggests. Cracks between the platelets resemble lubricant pockets and the platelets themselves feature nanostructured surfaces thus stabilizing lubricant films. Altogether this permits rapid movements of steel ball counterbodies over the platelets (2 m s⁻¹ in the present study) without tearing off the lubricant film. In this picture, both the friction and the wear behavior (Fig. 2c,d) become comprehensible: Surface modifications conducted with laser fluences of $F = 300 Jcm^{-2}$ result in oxide platelets featuring comparably low thickness and low roughness (Fig. 1d,e).

Consequently, friction is initially low since the smooth topography enables unimpeded sliding. High susceptibility to mechanical damage, however, limits the overall performance once the coating is critically damaged. This behavior can be improved when the laser fluence applied for the generation of metal oxide platelets is slightly increased. Mechanical robustness is enhanced but also surface roughness thus yielding low or rather close to zero wear combined with still distinct reductions of friction. In contrast, laser fluences by far exceeding 1 kJ cm⁻² result in metal oxide platelets featuring average thicknesses of 120 nm and $R_a = 0.25 \mu m$. Such metal oxides act more and more abrasive against untreated 100Cr6 counterbodies thus tending to inflict systemically wear (see supporting information for details). Common to all types of metal oxide platelets is a strong adhesion to the steel substrates.

A detailed view at the interface responsible for this property is provided in Fig. 5a. Cross-sectional STEM imaging of 100Cr6 modified with $F = 1067 Jcm^{-2}$ shows metal oxides featuring a columnar substructure. According to elemental analysis (EDX), iron oxide is the major component besides traces of manganese and chromium oxides. Moreover, a significant proportion of carbon is detected although 100Cr6 contains only about 1 % carbon. Most notably, a carbon peak is localized in the interface between the metal oxides and the underlying steel substrate. X-ray diffraction analyses (Fig. 5b) prove, that laser modifications of 100Cr6 induce partial transformations of the predominant ferrite phase (bcc) to the austenite phase (fcc). Compared to ferrite, the carbon solubility of austenite is higher which explains the detected carbon peak in the subsurface zone. The flank of the carbon peak protrudes into the oxide layer thus implying that the interface between metal oxides and steel is enriched with carbon. Since X-ray diffractometry does not indicate the presence of carbides, it is concluded that this interface contains significant amounts of amorphous carbon or graphite. It is surmised that this carbon species acts as a solid lubricant that promotes the relocatability of metal oxide platelets thus enabling shape adaptations to plastic deformations of the steel substrate. In this respect, the created system is comparable to scale armor and features similarities to natural materials such as nacre that comprises alternating layers of hard inorganic platelets and soft organic macromolecules whose interplay results in a unique combination of strength and toughness.

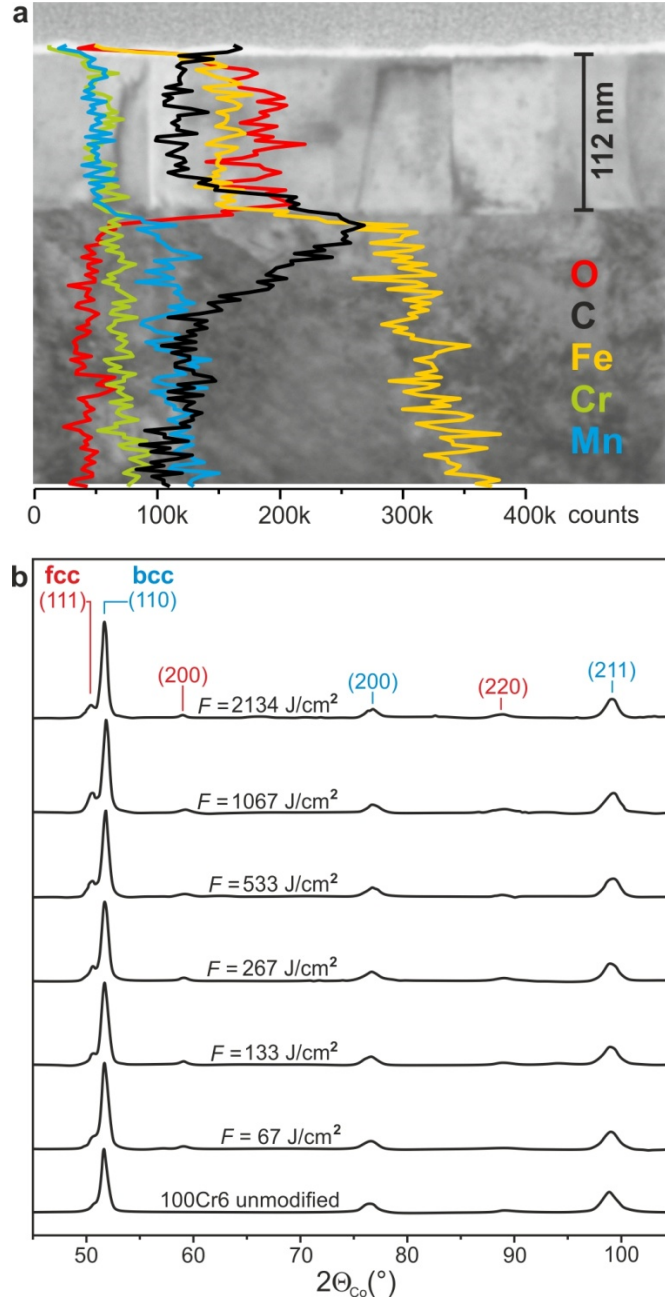


Figure 5: Composition and structure of laser modified 100Cr6. (a) Cross-sectional view on 100Cr6 modified with $F = 1067 \text{ J cm}^{-2}$ (prepared by focused ion beam (FIB) milling). Colored lines provide information about the local composition obtained via energy dispersive x-ray analysis (EDX). (b) X-ray diffractograms of 100Cr6 samples modified with different laser fluences F in relation to unmodified bearing steel. Corresponding Miller indices for the ferrite phase (body centered cubic, bcc) and the austenite phase (face centered cubic, fcc) are indicated.

3. CONCLUSIONS

A facile laser treatment enhancing the tribological performance of standard bearing steel is reported in this work. The process is conducted in ambient air thus enabling easy integration in already existing production lines. Using the example of 100Cr6, a widely applied alloy for the manufacture of ball and roller bearings, the laser process facilitates friction reduction of 54 % concomitant with close to zero wear. Even friction reductions up to 90 % are possible; however, this can only be achieved at the price of low mechanical robustness. Nanostructured metal oxide plates are found to be responsible for this astonishing increase in tribological performance. The formation of metal oxide platelets, which represent arrays of vertically aligned nanorods, is based on self-organization or rather pulsed laser-induced dewetting (PLiD) with simultaneous oxidation. Resulting nanorod arrays float on carbonaceous materials that act as a solid lubricant thus promoting shape adaptations to plastic deformations such as edges and scars induced by high mechanical stress. These metal oxides protect the steel surface similar to a scale armor. The hierarchical morphology of the platelets provides an ideal ground for the stabilization of lubricant films thus facilitating rapid movements (2m/s) of counterbodies without tearing off the lubricating effect essential for high tribological performance.

Appendix A: Sample Preparation

Hardened chromium steel type 100Cr6 (1.5% Cr, 1% C, 0.35% Mn, balance Fe), a standard material for the manufacture of roller bearings, was used as the base material for tribological investigations on the effect of laser modification. A 100Cr6 plate of 2.5 mm thickness was cut into samples of 20 x 20 mm edge length which were equipped with rounded edges and a center hole of 10 mm diameter in order to fit the dimensional requirements of the ball-on-disk machine. Prior to laser-treatment, the samples were polished to a surface roughness of $R_a = 0.02 - 0.03 \mu\text{m}$.

Laser modifications of 100Cr6 samples were carried out in ambient air using a frequency doubled nanosecond pulsed laser (Spectra Physics Explorer XP 5-532, Newport, USA) emitting a wavelength of 532 nm. All samples were irradiated at an average laser power of 1.6 W, a pulse frequency of 50 kHz, a pulse energy of 32 μJ , and a pulse width of 6 ns. The laser beam was focused to a spot diameter of 30 μm ($1e^{-2}$) by an F-Theta lens (Rhodenstock 163-532, Germany) with a focal length of 163 mm and scanned over the 100Cr6 samples using a galvanometer scan head (ScanGine 14, Scanlab, Germany). Each steel sample in the set was subjected to a specific laser fluence F by variations of the line scan speed while the line spacing was kept constant at 3 μm . Using this setup scan speeds S corresponding to respective laser fluences F are as follows: $S=800\text{mm/s } F = 67\text{Jcm}^{-2}$, $S=600\text{mm/s } F = 89\text{Jcm}^{-2}$, $S=400\text{mm/s } F = 133\text{Jcm}^{-2}$, $S=200\text{mm/s } F = 267\text{Jcm}^{-2}$, $S=100\text{mm/s } F = 533\text{Jcm}^{-2}$, $S=50\text{mm/s } F = 1067\text{Jcm}^{-2}$, $S=25\text{mm/s } F = 2134\text{Jcm}^{-2}$, $S=12.5\text{mm/s } F = 4268\text{Jcm}^{-2}$, $S=6.25\text{mm/s } F = 8535\text{Jcm}^{-2}$.

Appendix B: Tribological Analysis

For tribological evaluation, a pin-on-disk tribometer was used which is described in detail in a previous publication[11]. The tribometer is operated in the same way as a typical pin on disk tribometer but with a fixed 100Cr6-steel ball used as pin or rather counterbody. The 100Cr6 ball was rotated over test samples in a circular movement resulting in sliding friction with a slip rate of 100%. All measurements have been carried out in an oil bath (Castrol X320) at a

constant temperature of 70°C. The friction between 100Cr6 steel balls and respective substrates was measured by recording the current of the electric motor while a feedback electronic kept the rotational speed constant. After each measurement, the viscous friction related to the oil bath has been measured separately and was subtracted from the overall friction signal in order to separate the friction contribution originating from the interface between the respective pairs of steel ball and sample. Full tribological records of the sample set are provided in the supporting information.

Appendix C: Surface Analysis, TEM, and EDX

The surface roughness of 100Cr6 samples was determined with a VK9710 scanning laser microscopy (Keyence, Japan) at 50-fold magnification. Scanning electron microscopy (SEM) was performed on a field emission microscope (JSM-7500F, Jeol, Japan) equipped with backscattered electron detector (YAG, Autrata, Czech Republic) for material contrast imaging based on effective atomic number contrast Zeff. The total abrasion volumes of 100Cr6 samples subjected to ball-on-disk examinations were determined from surface profiles recorded with white light interferometry WLI (CT 100, Cyber Technologies, Germany). See supporting information for details. The cross-sectional inspection of laser modified 100Cr6 was performed on a Scios 2 focused ion beam (FIB)-SEM (Thermo Fischer Scientific, USA) via lamella preparation and subsequent STEM imaging (scanning transmission electron microscopy at 30 kV) and energy dispersive X-ray spectrometry (EDX). Crystal structure analysis was performed on an X'pert PRO MPD (Philips, Netherlands) X-ray powder diffractometer (XPD) equipped with an X'pert tube Co LFF operating at 40 kV and 30 mA. Diffractograms were recorded in a range of $45^\circ \leq 2\Theta \leq 105^\circ$ in an angular resolution of $0.1^\circ 2\Theta$ at room temperature.

Acknowledgement

We gratefully acknowledge the support of Flexi Funds under the project number 2017214. The electron microscopy work was supported in part by FEI in Eindhoven. DD and AS thank for financial support provided by the German Research Foundation (Projects DI917/7-1, SCHI619/10-1).

References

- [1] K. Holmberg, A. Erdemir, Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions, *Friction* 5 (3) (2017) 263–284. doi:10.1007/s40544-017-0183-5.
URL <https://doi.org/10.1007/s40544-017-0183-5>
- [2] S.-w. Zhang, Green tribology: Fundamentals and future development, *Friction* 1 (2) (2013) 186–194. doi:10.1007/s40544-013-0012-4.
- [3] M. Nosonovsky, B. Bhushan (Eds.), *Green Tribology: Biomimetics, Energy Conservation and Sustainability*, Green Energy and Technology, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2012.
URL <https://www.springer.com/de/book/9783642236808>
- [4] H. Spikes, The history and mechanisms of ZDDP, *Tribology letters* 17 (3) (2004) 469–489.
- [5] N. N. Gosvami, J. A. Bares, F. Mangolini, A. R. Konicek, D. G. Yablon, R. W. Carpick, Mechanisms of anti-wear tribofilm growth revealed in situ by single-asperity sliding contacts, *Science* 348 (6230) (2015) 102–106. doi:10.1126/science.1258788.
- [6] H. Spikes, Friction Modifier Additives, *Tribology Letters* 60 (1) (Oct. 2015). doi:10.1007/s11249-015-0589-z.
- [7] D. Berman, S. A. Deshmukh, S. K. R. S. Sankaranarayanan, A. Erdemir, A. V. Sumant, Macroscale superlubricity enabled by graphene nanoscroll formation, *Science* (May 2015). doi:10.1126/science.1262024.
URL <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1262024>

- [8] P. Du, G. Chen, S. Song, H. Chen, J. Li, Y. Shao, Tribological Properties of Muscovite, CeO₂ and Their Composite Particles as Lubricant Additives, *Tribology Letters* 62 (2) (May 2016). doi:10.1007/s11249-016-0676-9.
- [9] F. Zhao, Z. Bai, Y. Fu, D. Zhao, C. Yan, Tribological properties of serpentine, La(OH)₃ and their composite particles as lubricant additives, *Wear* 288 (2012) 72–77. doi:10.1016/j.wear.2012.02.009.
- [10] E. W. Bucholz, X. Zhao, S. B. Sinnott, S. S. Perry, Friction and Wear of Pyrophyllite on the Atomic Scale, *Tribology Letters* 46 (2) (2012) 159–165. doi:10.1007/s11249-012-9927-6.
- [11] P. Chizhik, D. Dietzel, S. Bill, A. Schirmeisen, Tribological properties of a phyllosilicate based microparticle oil additive, *Wear* 426–427 (2019) 835–844. doi:10.1016/j.wear.2019.01.118.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164819302017>
- [12] B. Gupta, N. Kumar, K. Panda, S. Dash, A. K. Tyagi, Energy efficient reduced graphene oxide additives: Mechanism of effective lubrication and antiwear properties, *Scientific Reports* 6 (2016) 18372. doi:10.1038/srep18372.
URL <https://www.nature.com/articles/srep18372>
- [13] D. Berman, A. Erdemir, A. V. Sumant, Graphene: a new emerging lubricant, *Materials Today* 17 (1) (2014) 31–42. doi:10.1016/j.mattod.2013.12.003.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702113004574>
- [14] D. Berman, A. Erdemir, A. V. Sumant, Few layer graphene to reduce wear and friction on sliding steel surfaces, *Carbon* 54 (2013) 454–459. doi:10.1016/j.carbon.2012.11.061.
URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622312009529>
- [15] E. Koren, E. L?rtscher, C. Rawlings, A. W. Knoll, U. Duerig, Adhesion and friction in mesoscopic graphite contacts, *Science* 348 (6235) (2015) 679–683. doi:10.1126/science.aaa4157.
URL <http://www.sciencemag.org/content/348/6235/679>
- [16] J. Li, C. Zhang, L. Ma, Y. Liu, J. Luo, Superlubricity Achieved with Mixtures of Acids and Glycerol, *Langmuir* 29 (1) (2013) 271–275. doi:10.1021/la3046115.
URL <https://doi.org/10.1021/la3046115>
- [17] M. Z. Baykara, M. R. Vazirisereshk, A. Martini, Emerging superlubricity: A review of the state of the art and perspectives on future research, *Applied Physics Reviews* 5 (4) (2018) 041102. doi:10.1063/1.5051445.
URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.5051445>
- [18] A. Erdemir, The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films, *Surface and Coatings Technology* 146–147 (2001) 292–297. doi:10.1016/S0257-8972(01)01417-7.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897201014177>
- [19] A. Erdemir, C. Donnet, Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects, *Journal of Physics D: Applied Physics* 39 (18) (2006) R311–R327. doi:10.1088/0022-3727/39/18/R01.
URL <http://stacks.iop.org/0022-3727/39/i=18/a=R01?key=crossref.9af827cc7f4ea226ffcf654a7b79e6d5>
- [20] M. Kalin, J. Vi?intin, A comparison of the tribological behaviour of steel/steel, steel/DLC and DLC/DLC contacts when lubricated with mineral and biodegradable oils, *Wear* 261 (1) (2006) 22–31. doi:10.1016/j.wear.2005.09.006.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164805004540>
- [21] H. Ronkainen, S. Varjus, K. Holmberg, Friction and wear properties in dry, water- and oil-lubricated DLC against alumina and DLC against steel contacts, *Wear* 222 (2) (1998) 120–128. doi:10.1016/S0043-1648(98)00314-7.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164898003147>
- [22] H. A. Tasdemir, T. Tokoroyama, H. Kousaka, N. Umehara, Y. Mabuchi, Friction and Wear Performance of Boundary-lubricated DLC/DLC Contacts in Synthetic base Oil, *Procedia Engineering* 68 (2013) 518–524. doi:10.1016/j.proeng.2013.12.215.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705813020699>
- [23] A. Erdemir, Genesis of superlow friction and wear in diamondlike carbon films, *Tribology International* 37 (11) (2004) 1005–1012. doi:10.1016/j.triboint.2004.07.018.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X04001367>
- [24] A. Erdemir, O. L. Eryilmaz, G. Fenske, Synthesis of diamondlike carbon films with superlow friction and wear properties, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 18 (4) (2000) 1987–1992. doi:10.1116/1.582459.
URL <https://avs.scitation.org/doi/10.1116/1.582459>
- [25] B. Fotovvati, N. Namdari, A. Dehghanghadikolaee, On Coating Techniques for Surface Protection: A Review, *Journal of Manufacturing and Materials Processing* 3 (1) (2019) 28, number: 1 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute. doi:10.3390/jmmp3010028.
URL <https://www.mdpi.com/2504-4494/3/1/28>
- [26] C. Shen, M. M. Khonsari, The effect of laser machined pockets on the lubrication of piston ring prototypes, *Tribology International* 101 (2016) 273–283. doi:10.1016/j.triboint.2016.04.009.
URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X1630055X>
- [27] A. A. Voevodin, J. S. Zabinski, Laser surface texturing for adaptive solid lubrication, *Wear* 261 (11) (2006) 1285–1292. doi:10.1016/j.wear.2006.03.013.
URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164806001335>

- [28] Q.-Z. Zhao, Z. Wang, Manipulation of Tribological Properties of Metals by Ultrashort Pulsed Laser Micro-/Nanostructuring, *Advances in Tribology* (Oct. 2016). doi:10.5772/64764.
URL <https://www.intechopen.com/books/advances-in-tribology/manipulation-of-tribological-properties-of-metals-by>
- [29] H. Kasem, O. Stav, P. Gr?tzmacher, C. Gachot, Effect of Low Depth Surface Texturing on Friction Reduction in Lubricated Sliding Contact, *Lubricants* 6 (3) (2018) 62. doi:10.3390/lubricants6030062.
URL <https://www.mdpi.com/2075-4442/6/3/62>
- [30] M. T. Fowell, S. Medina, A. V. Olver, H. A. Spikes, I. G. Pegg, Parametric study of texturing in convergent bearings, *Tribology International* Complete (52) (2012) 7–16. doi:10.1016/j.triboint.2012.02.013.
URL <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-8fdad8a5-eadb-3717-a312-e44e040d934c>
- [31] A. Rosenkranz, T. Heib, C. Gachot, F. M?cklich, Oil film lifetime and wear particle analysis of laser-patterned stainless steel surfaces, *Wear* 334-335 (2015) 1–12. doi:10.1016/j.wear.2015.04.006.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164815002045>
- [32] P. Andersson, J. Koskinen, S. Varjus, Y. Gerbig, H. Haefke, S. Georgiou, B. Zhmud, W. Buss, Microlubrication effect by laser-textured steel surfaces, *Wear* 262 (3-4) (2007) 369–379. doi:10.1016/j.wear.2006.06.003.
URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043164806002572>
- [33] G. Dumitru, V. Romano, H. Weber, H. Haefke, Y. Gerbig, E. Pfl?ger, Laser microstructuring of steel surfaces for tribological applications, *Applied Physics A* 70 (4) (2000) 485–487. doi:10.1007/s003390051073.
URL <https://doi.org/10.1007/s003390051073>
- [34] T. R. Jervis, J. P. Hirvonen, Tribology and surface mechanical properties of the oxide film formed by excimer laser surface treatment of AISI 304 stainless steel, *Wear* 150 (1) (1991) 259–265. doi:10.1016/0043-1648(91)90321-K.
URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004316489190321K>
- [35] A. W. Batchelor, G. W. Stachowiak, A. Cameron, The relationship between oxide films and the wear of steels, *Wear* 113 (2) (1986) 203–223. doi:10.1016/0043-1648(86)90121-3.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043164886901213>
- [36] T. R. Jervis, M. Nastasi, A. J. Griffin, T. G. Zocco, T. N. Taylor, S. R. Foltyn, Excimer Laser Processing of Tool Steel: Tribological Effects of Multiple Pulse Processing and Ti Alloying, *MRS Online Proceedings Library Archive* 397 (1995). doi:10.1557/PROC-397-531.
URL <https://www.cambridge.org/core/journals/mrs-online-proceedings-library-archive/article/excimer-laser-proces>
- [37] H. Reinhardt, C. Pietzonka, B. Harbrecht, N. Hampp, Laser-Directed Self-Organization and Reaction Control in Complex Systems: A Facile Synthesis Route for Functional Materials, *Advanced Materials Interfaces* 1 (2) (2014) n/a–n/a. doi:10.1002/admi.201300060.
URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/admi.201300060/abstract>
- [38] P. Chizhik, M. Friedrichs, D. Dietzel, A. Schirmeisen, Tribological Analysis of Contacts Between Glass and Tungsten Carbide Near the Glass Transition Temperature, *Tribology Letters* 68 (4) (2020) 127. doi:10.1007/s11249-020-01363-0.
URL <http://link.springer.com/10.1007/s11249-020-01363-0>

Conformable Metal Oxide Platelets – A Smart Surface Armor for Green Tribology

Hendrik M. Reinhardt, Petr Chizhik, Dirk Dietzel, Hee-Cheol Kim, Michael Dasbach, Andre Schirmeisen, and Norbert Hampp

Content

S1 Analysis of total abrasion volumes via white light interferometry (WLI)

S2 Tribological records of the sample set

S3 Abrasion of tribological counter bodies

S1 Analysis of total abrasion volumes via white light interferometry (WLI)

Specimens that have been tribometrically tested with a pin-on-disk tribometer show abrasion marks or rather wear tracks on their surface. These are usually examined with optical microscopy, laser scanning microscopy, scanning electron microscopy, or rather atomic force microscopy (AFM). However, mentioned techniques are fairly limited concerning the quantitative analysis of wear. In contrast, white light interferometry (WLI) is well suited for this task as the technique facilitates surface inspections over extended surface areas with high Z resolution. For this reason, WLI was used to determine the total wear of tribological test specimens. In the following, the procedure is described by means of practical examples.

First, the surfaces of 100Cr6 specimens were scanned with an X-Y-resolution of 50 μm :

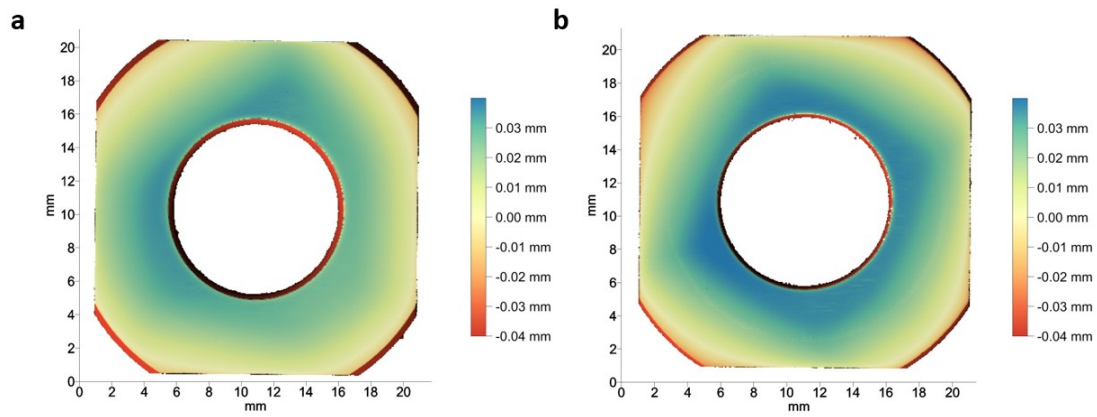


Figure S1.1 WLI scan of 100Cr6 specimens (a) before tribological testing and (b) after tribological testing.

Compared to an untreated specimen (Figure S1.1a), the tribologically examined specimen in Figure S1.1b shows abrasion marks, although hardly recognizable due to the surface curvature of the specimen which is caused by grinding and polishing. To analyze abraded volumes of tribologically tested specimens, software was developed that facilitates the compensation of individual surface curvatures. In a first step, the region of interest (ROI) is defined that covers the wear track, as depicted in Figure S1.2. Next, the radial ROI is transposed into a rectangular pattern via sequential watch hand read-out to enable array-based data processing:

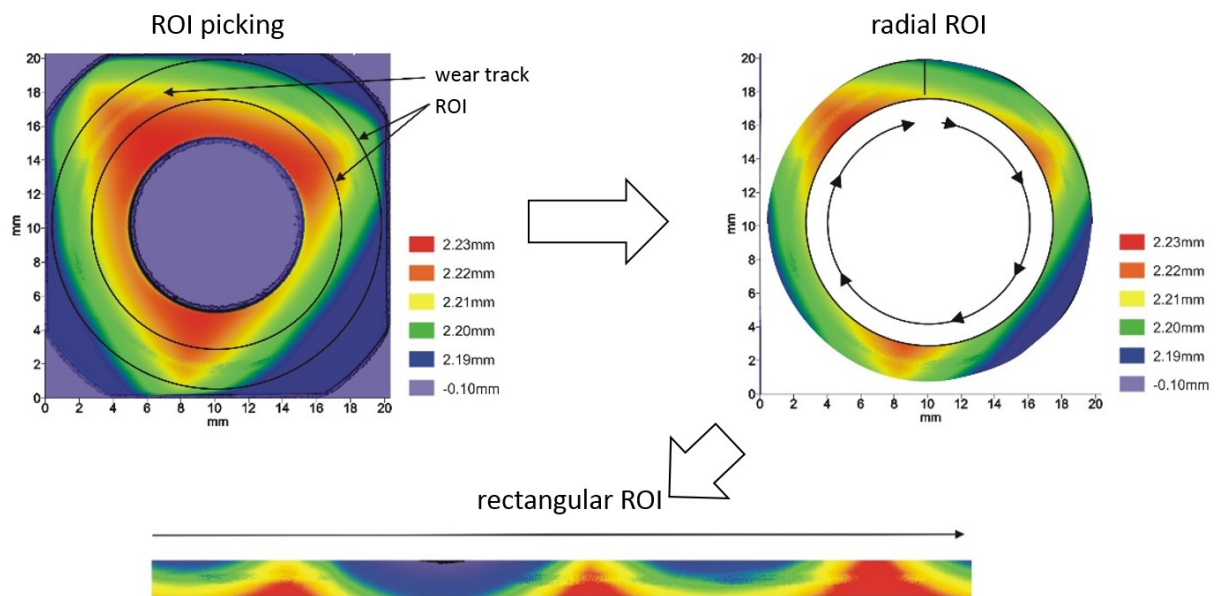


Figure S1.2 Processing of WLI raw data. Transformation of radial ROI into rectangular ROI.

The resulting rectangular array is then analyzed line by line including a normalization procedure which is necessary to compensate the surface curvature as shown in Figure S1.3. Outputs are normalized topological arrays as well as normalized profiles. Curve integrals of all profiles included in a rectangular array are sequentially added to calculate the total abrasion volume of the respective sample.

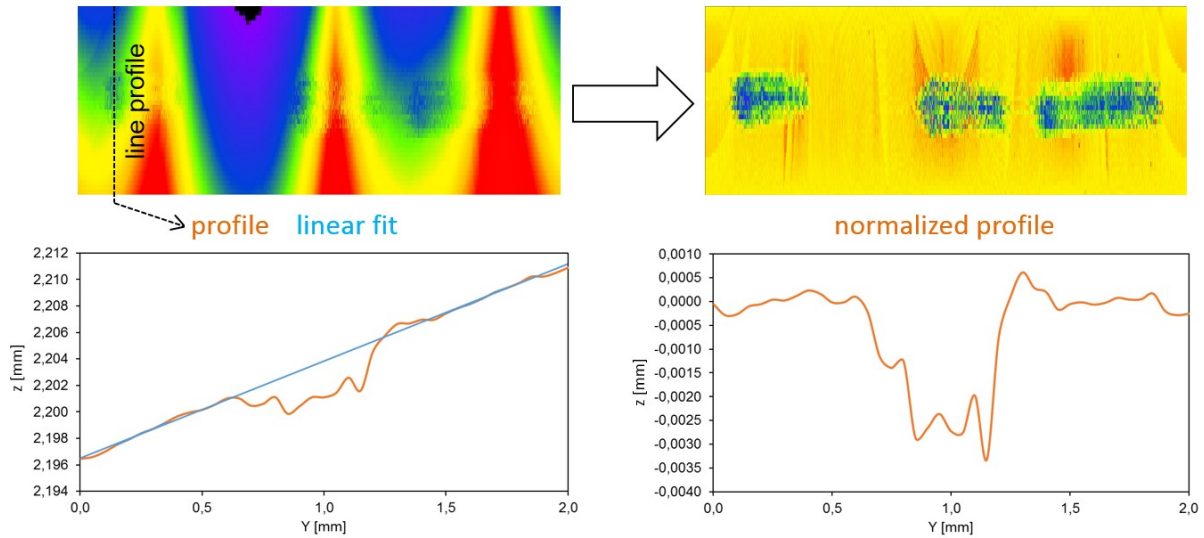


Figure S1.3 Curvature compensation and determination of the total abrasion volume

Wear data extracted from WLI measurements are listed in the table:

sample #	laser fluence F [J cm^{-2}]	total abrasion volume [mm^3]	average depth of wear track [μm]
1	0	0,03228	0,59730
2	67	0,02757	0,51030
3	89	0,02205	0,40800
4	133	0,01159	0,19600
5	267	0,00946	0,17500
6	533	0,00661	0,12230
7	1067	-0,00132	-0,02450
8	2134	-0,00916	-0,16960
9	4268	-0,01599	-0,29580
10	8535	-0,02372	-0,43900

S2 Tribological records of the sample set

For a systematical analysis of the influence of laser modification on the tribological properties of bearing steel 100Cr6, pin-on-disc measurements were conducted on a series of 10 including an unmodified reference. Figure S2.1 shows the corresponding friction records for each sample during 23 h runtime. Each of these friction curves starts with a typical run-in period, during which a stable tribological contact is formed and after which friction remains fairly stable. Average friction values presented in the manuscript (Figure 2d) were calculated based on 20 h records. All friction values shown in Figure S2.1 have been normalized with reference to the average friction value of the unmodified 100Cr6 reference sample.

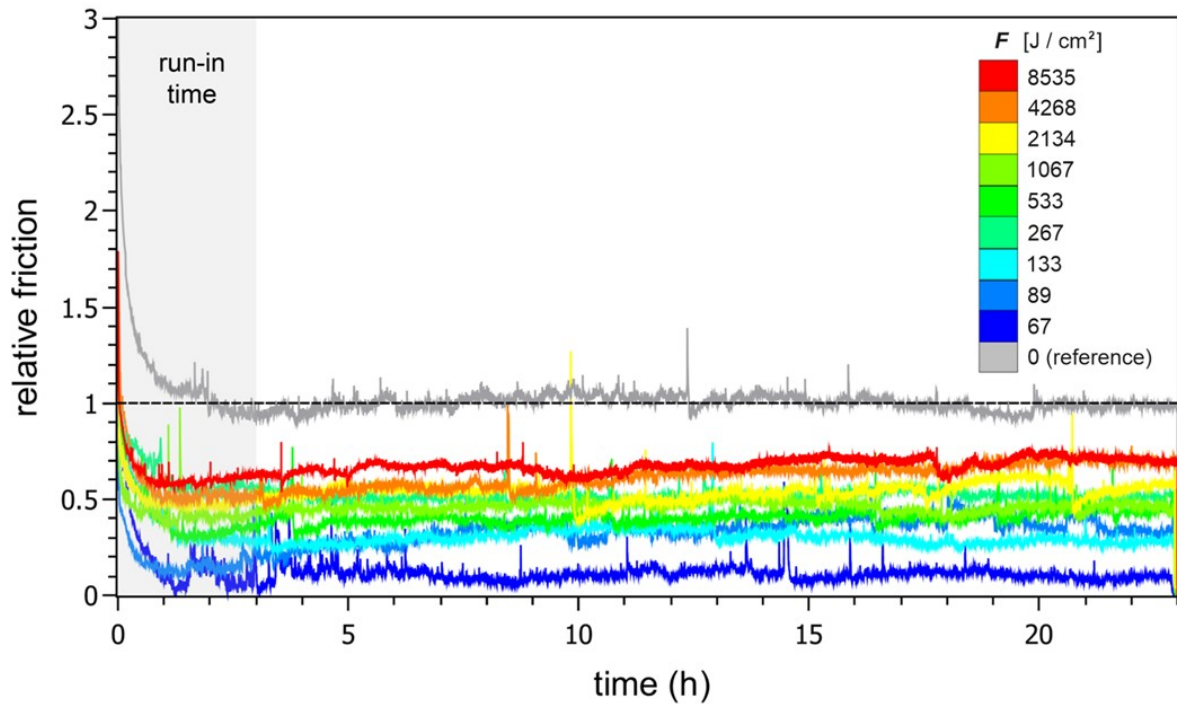


Figure S2.1 Friction records for the 10 samples discussed in the main text. The grey curve represents the unmodified reference sample while the colored traces represent the samples treated by different laser fluences F ranging from 67 J cm^{-2} (blue curve) to 8535 J cm^{-2} (red curve).

S3 Abrasion of tribological counter bodies

In the present study, wear induced during pin-on-disk testing of laser modified 100Cr6 is discussed. Besides the interesting finding that almost zero wear can be achieved by laser modifications with fluences around 1 kJ cm^{-2} , negative abrasion volumes are observed (based on WLI-data, see S1) for laser modifications exceeding this fluence. This indicates that no wear scar is formed during pin-on-disk testing but rather a build-up of material on the surface of respective test samples. The source of this material are the 100Cr6 steel balls used as counter bodies during pin-on-disk testing, as documented by Figure S3.1. Steel ball counter bodies are fully fixed throughout experiments or rather unable to rotate; hence a spherical cap has been worn off by the continuous sliding process.

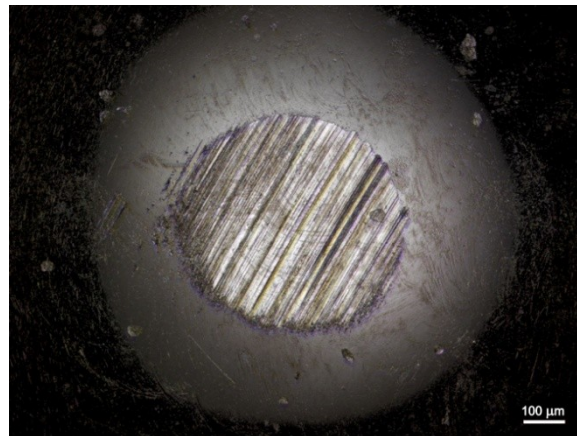


Figure S3.1 Microscopy image of a 100Cr6 steel ball sphere used as a pin in the tribometer experiments. The figure clearly shows a spherical cap worn off during the experiment.

10 Anhang

10.1 Erklärung zur vorliegenden Dissertation

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation

Laser-stimulierte Nanomaterialsynthese an metallischen Grenzflächen

selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe Dritter angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Dritte waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der Dissertation nicht beteiligt; insbesondere habe ich hierfür nicht die Hilfe eines Promotionsberaters in Anspruch genommen. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden. Mit dem Einsatz von Software zur Erkennung von Plagiaten bin ich einverstanden.

Ort/Datum

Unterschrift (Vor- und Nachname)

10.2 Erklärung zur kumulativen Dissertation

Ich versichere, dass die im kumulativen Teil der Dissertation mit dem Titel:

Laser-stimulierte Nanomaterialsynthese an metallischen Grenzflächen

aufgeführten Anteile der Autoren an den verfassten Publikationen und Manuskripten korrekt und vollständig dargelegt sind.

Der kumulative Teil umfasst die Kapitel:

7 & 9

Marburg den 11.05.2021

Unterschrift Doktorand/in
Name: Michael Dasbach

Unterschrift Betreuer/in)
Name: Prof. Dr. Norbert
Hampp

10.3 Wissenschaftlicher Werdegang

Diese Seite enthalten persönliche Daten. Sie ist deshalb nicht Bestandteil der Online-Veröffentlichung.

10.4 Danksagung

Prof. Dr. Hampp. Danke für die Möglichkeit zur Bearbeitung der interessanten Fragestellung dieser Arbeit, für die konstruktiven Diskussionen sowie für die Freiheit, Schwerpunkte und Akzente dieser Arbeit eigenständig wählen zu können.

Prof. Dr. Seubert. Danke für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Prof. Dr. Sundermeyer. Danke für den Beisitz in der Prüfungskommission.

Dr. Hendrick Reinhardt. Danke dafür, dass du ein wachendes Auge über unseren kleinen Laserbereich hattest, dafür, dass du mir stets mit Rat und Tat zur Seite standest und dafür, dass du mir gezeigt hast, dass Themenfokus und Themenvielfalt keine grundsätzlichen Gegensätze sind.

Sebastien Durbach. Danke für die konstruktiven Diskussionen, für die kreativen Vorschläge und für die gute Atmosphäre im Büro.

Dr. Erik Pfeiffer. Danke für die gute Stimmung und lockere Atmosphäre im Büro.

Ziria Herdegen. Danke für den frischen Wind in unserer mittlerweile doch recht kleinen Bürogruppe und deine stets guten Laune.

Dr. Frank Noll. Danke für die Hilfe im bürokratischen Dschungel, dafür dass du immer ein offenes Ohr hast und für die vielen guten Ratschläge.

Ich danke **Sebastien Durbach, Dennis Toborek, Florian Münster, Markus Pyschik, Viktor Lehmann, Marvin Grosch** und **Oliver Kreuz** für die während Vertiefungsprojekten und Abschlussarbeiten generierten Ergebnisse und für die Unterstützung meiner Forschung.

Der **gesamten Arbeitsgruppe Hampp** danke ich für die nette Atmosphäre, die kompetenten Gespräche und die geselligen Grillabende.

Den **feinmechanischen und elektrotechnischen Werkstätten** danke ich für die kompetenten Beratungsgespräche, schnellen Reparaturen und den Hilfestellungen bei technischen Fragen.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die Unterstützung fernab der Forschung und für das Leben abseits der Universität.

10.5 Literaturverzeichnis

- [1] A. Scherzberg, J. H. Wendorff, *Nanotechnologie: Grundlagen, Anwendungen, Risiken, Regulierung*, De Gruyter Recht, Berlin, **2009**.
- [2] H. Paschen, C. Coenen, T. Fleischer, R. Grünwald, D. Oertel, C. Revermann, *Nanotechnologie: Forschung, Entwicklung, Anwendung*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**.
- [3] R. Wiesendanger, *Nanotechnologie: In der Metropolregion Hamburg*, Hamburg, **2007**.
- [4] J. H. Weaver, C. Krafka, D. W. Lynch, E. E. Koch, *Applied Optics* **1981**, 20.
- [5] *Solid-State Physics*, (Hrsg.: J. D. Patterson, B. C. Bailey), Springer International Publishing, Cham, **2018**.
- [6] F. Ruffino, M. G. Grimaldi, *Nanomaterials (Basel Switzerland)* **2019**, 9, DOI 10.3390/nano9081133.
- [7] H. Reinhardt, C. Pietzonka, B. Harbrecht, N. Hampp, *Advanced Materials Interfaces* **2014**, 1, 1300060.
- [8] J. Trice, D. Thomas, C. Favazza, R. Sureshkumar, R. Kalyanaraman, *Physical Review B* **2007**, 75, 1545.
- [9] S. J. Henley, C. H. P. Poa, A. A. D. T. Adikaari, C. E. Giusca, J. D. Carey, S. R. P. Silva, *Applied Physics Letters* **2004**, 84, 4035–4037.
- [10] A. Vrij, *Discussions of the Faraday Society* **1966**, 42, 23.
- [11] E. D. Siggia, *Physical Review A* **1979**, 20, 595–605.
- [12] R. Xie, A. Karim, J. F. Douglas, C. C. Han, R. A. Weiss, *Physical Review Letters* **1998**, 81, 1251–1254.
- [13] C. Favazza, R. Kalyanaraman, R. Sureshkumar, *Nanotechnology* **2006**, 17, 4229–4234.
- [14] S. J. Henley, J. D. Carey, S. Silva, *Applied Surface Science* **2007**, 253, 8080–8085.
- [15] J. Plateau, *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*, Gauthier-Villars, **1873**.

-
- [16] J. D. Fowlkes, L. Kondic, J. Diez, Y. Wu, P. D. Rack, *Nano letters* **2011**, *11*, 2478–2485.
 - [17] J. Fowlkes, S. Horton, M. Fuentes-Cabrera, P. D. Rack, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2012**, *51*, 8768–8772.
 - [18] T. Young, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1805**, *95*, 65–87.
 - [19] M. Birnbaum, *Journal of Applied Physics* **1965**, *36*, 3688.
 - [20] J. Bonse, S. Hohm, S. V. Kirner, A. Rosenfeld, J. Kruger, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **2017**, *23*, DOI 10.1109/JSTQE.2016.2614183.
 - [21] J. Bonse, S. Gräf, *Laser & Photonics Reviews* **2020**, *59*, 2000215.
 - [22] J. F. Young, J. S. Preston, H. M. van Driel, J. E. Sipe, *Physical Review B* **1983**, *27*, 1155–1172.
 - [23] J. Reif, O. Varlamova, S. Varlamov, M. Bestehorn, *Applied Physics A* **2011**, *104*, 969–973.
 - [24] O. Varlamova, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering* **2013**, *8*, 300–303.
 - [25] Z. Guosheng, P. M. Fauchet, A. E. Siegman, *Physical Review B* **1982**, *26*, 5366–5381.
 - [26] J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston, H. M. van Driel, *Physical Review B* **1983**, *27*, 1141–1154.
 - [27] S. A. Akhmanov, V. I. Emel’yanov, N. I. Koroteev, V. N. Seminogov, *Soviet Physics Uspekhi* **1985**, *28*, 1084–1124.
 - [28] C. Florian, S. V. Kirner, J. Krüger, J. Bonse, *Journal of Laser Applications* **2020**, *32*, 022063.
 - [29] M. J. Abere, M. Zhong, J. Krüger, J. Bonse, *MRS Bulletin* **2016**, *41*, 969–974.
 - [30] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Bd. 111, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1988**.
 - [31] T. J.-Y. Derrien, J. Krüger, J. Bonse, *Journal of Optics* **2016**, *18*, 115007.
 - [32] W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, *Nature* **2003**, *424*, 824–830.
 - [33] M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng, N. Xu, Z. Xu, *ACS nano* **2009**, *3*, 4062–4070.

-
- [34] F. Keilmann, Y. H. Bai, *Applied Physics A Solids and Surfaces* **1982**, *29*, 9–18.
- [35] J. E. Sipe, H. M. van Driel, J. F. Young, *Canadian Journal of Physics* **1985**, *63*, 104–113.
- [36] J. Z. P. Skolski, G. R. B. E. Römer, J. V. Obona, V. Ocelik, A. J. Huis in 't Veld, J. T. M. de Hosson, *Physical Review B* **2012**, *85*, 45.
- [37] J. Z. P. Skolski, G. R. B. E. Römer, J. Vincenc Obona, A. J. Huis in 't Veld, *Journal of Applied Physics* **2014**, *115*, 103102.
- [38] J.-L. Déziel, J. Dumont, D. Gagnon, L. J. Dubé, S. H. Messaddeq, Y. Messaddeq, *Journal of Optics* **2015**, *17*, 075405.
- [39] H. Zhang, J.-P. Colombier, S. Witte, *Physical Review B* **2020**, *101*, DOI 10.1103/PhysRevB.101.245430.
- [40] J. Z. P. Skolski, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering* **2013**, *8*, 1–5.
- [41] H. Zhang, J.-P. Colombier, C. Li, N. Faure, G. Cheng, R. Stoian, *Physical Review B* **2015**, *92*, DOI 10.1103/PhysRevB.92.174109.
- [42] V. I. Emel'yanov, *Laser Physics* **2008**, *18*, 1435–1446.
- [43] V. I. Emel'yanov, *Quantum Electronics* **1999**, *29*, 561–577.
- [44] J. Perriere, E. Millon, E. Fogarassy, *Recent Advances in Laser Processing of Materials*, 1. Aufl., Elsevier professional, s.l., **2006**.
- [45] O. Varlamova, F. Costache, J. Reif, M. Bestehorn, *Applied Surface Science* **2006**, *252*, 4702–4706.
- [46] T. R. Anthony, H. E. Cline, *Journal of Applied Physics* **1977**, *48*, 3888–3894.
- [47] D. Jost, W. Lüthy, H. P. Weber, R. P. Salathé, *Applied Physics Letters* **1986**, *49*, 625–627.
- [48] G. Gorodetsky, J. Kanicki, T. Kazyaka, R. L. Melcher, *Applied Physics Letters* **1985**, *46*, 547–549.
- [49] N. Baltzer, M. von Allmen, M. W. Sigrist, *Applied Physics Letters* **1983**, *43*, 826–828.
- [50] A. Rudenko, C. Mauclair, F. Garrelie, R. Stoian, J.-P. Colombier, *Physical Review B* **2019**, *99*, DOI 10.1103/PhysRevB.99.235412.

-
- [51] D. S. Ivanov, V. P. Lipp, A. Blumenstein, F. Kleinwort, V. P. Veiko, E. Yakovlev, V. Roddatis, M. E. Garcia, B. Rethfeld, J. Ihlemann, P. Simon, *Physical Review Applied* **2015**, *4*, 1191.
- [52] M. V. Shugayev, I. Gnilitzkyi, N. M. Bulgakova, L. V. Zhigilei, *Physical Review B* **2017**, *96*, 776.
- [53] M. J. O'Connell, *Carbon Nanotubes Properties and Applications*, CRC Press, **2018**.
- [54] C. Hierold, *Carbon Nanotube Devices*, Wiley, **2008**.
- [55] B. Liu, J. Liu, X. Tu, J. Zhang, M. Zheng, C. Zhou, *Nano letters* **2013**, *13*, 4416–4421.
- [56] N. Saifuddin, A. Z. Raziah, A. R. Junizah, *Journal of Chemistry* **2013**, *2013*, 1–18.
- [57] P. R. Bandaru, *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2007**, *7*, 1239–1267.
- [58] E. Joselevich, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2004**, *5*, 619–624.
- [59] S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Accounts of chemical research* **2002**, *35*, 1105–1113.
- [60] N. Zhang, J. Sun, M. Zhang, J. L. Yu, Q. Li, *Key Engineering Materials* **2008**, *368-372*, 644–646.
- [61] K. Balasubramanian, M. Burghard, *Chemie in unserer Zeit* **2005**, *39*, 16–25.
- [62] P. J. F. Harris, *Carbon Nanotube Science*, Cambridge University Press, Cambridge, **2009**.
- [63] S. VM, A. R. Mohamed, A. Z. Abdullah, S.-P. Chai, *Journal of Nanomaterials* **2010**, *2010*, 1–11.
- [64] C. P. Deck, K. Vecchio, *Carbon* **2006**, *44*, 267–275.
- [65] D. Yuan, L. Ding, H. Chu, Y. Feng, T. P. McNicholas, J. Liu, *Nano letters* **2008**, *8*, 2576–2579.
- [66] Y. S. Chen, J. H. Huang, J. L. Hu, C. C. Yang, W. P. Kang, *Carbon* **2007**, *45*, 3007–3014.
- [67] M. Häffner, A. Haug, R. T. Weitz, M. Fleischer, M. Burghard, H. Peisert, T. Chassé, D. P. Kern, *Microelectronic Engineering* **2008**, *85*, 768–773.

-
- [68] E. Dervishi, Z. Li, Y. Xu, V. Saini, F. Watanabe, A. R. Biris, A. Bonpain, J. J. Garbay, A. Meriet, M. Richard, A. S. Biris, *Particulate Science and Technology* **2009**, *27*, 222–237.
- [69] G. Zhong, T. Iwasaki, K. Honda, Y. Furukawa, I. Ohdomari, H. Kawarada, *Japanese Journal of Applied Physics* **2005**, *44*, 1558–1561.
- [70] Y. Wang, F. Wei, G. Luo, H. Yu, G. Gu, *Chemical Physics Letters* **2002**, *364*, 568–572.
- [71] M. Kumar, *Nanotechnology Perceptions* **2010**, *6*, 7–28.
- [72] S. Hofmann, G. Csányi, A. C. Ferrari, M. C. Payne, J. Robertson, *Physical Review Letters* **2005**, *95*, 036101.
- [73] *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications*, (Hrsg.: S. Yellampalli), InTech, **2011**.
- [74] S. Helveg, C. López-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov, *Nature* **2004**, *427*, 426–429.
- [75] K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, D. G. Hasko, G. Pirio, P. Legagneux, F. Wyczisk, D. Pribat, *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 1534–1536.
- [76] M. S. Bell, K. B. K. Teo, R. G. Lacerda, W. I. Milne, D. B. Hash, M. Meyyappan, *Pure and Applied Chemistry* **2006**, *78*, 1117–1125.
- [77] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science (New York N.Y.)* **2004**, *306*, 1362–1364.
- [78] H. Nishino, S. Yasuda, T. Namai, D. N. Futaba, T. Yamada, M. Yumura, S. Iijima, K. Hata, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 17961–17965.
- [79] J. H. Kim, J.-Y. Hwang, H. R. Hwang, H. S. Kim, J. H. Lee, J.-W. Seo, U. S. Shin, S.-H. Lee, *Scientific reports* **2018**, *8*, 1375.
- [80] Y. Gao, F. Liang, G. Frehofer, B. Wu, B. Mohan, S. Raghavan, J. Gou, S. Li, B. Albee, S. W. Bishnoi, *International Journal of Smart and Nano Materials* **2011**, *7*, 1–11.
- [81] H.-h. Cho, S. Lim, H.-H. Jin, J. Kwon, S.-J. Hong, C. Shin, *Journal of Composite Materials* **2018**, *52*, 2755–2766.

-
- [82] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature* **1996**, *381*, 678–680.
- [83] R. S. Ruoff, J. Tersoff, D. C. Lorents, S. Subramoney, B. Chan, *Nature* **1993**, *364*, 514–516.
- [84] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio, *Physical Review Letters* **1998**, *80*, 4502–4505.
- [85] R. Khare, S. Bose, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* **2005**, *04*, 31–46.
- [86] R. Saito, A. Grüneis, G. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. Jorio, L. G. Cançado, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, *Applied Physics A* **2004**, *78*, 1099–1105.
- [87] A. Lekawa–Raus, J. Patmore, L. Kurzepa, J. Bulmer, K. Koziol, *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 3661–3682.
- [88] N. Gupta, S. M. Gupta, S. K. Sharma, *Carbon letters* **2019**, *29*, 419–447.
- [89] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai, *Nano letters* **2006**, *6*, 96–100.
- [90] A. M. Marconnet, M. A. Panzer, K. E. Goodson, *Reviews of Modern Physics* **2013**, *85*, 1295–1326.
- [91] A. A. Balandin, *Nature materials* **2011**, *10*, 569–581.
- [92] *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, (Hrsg.: M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris), Springer, Berlin und Heidelberg, **2001**.
- [93] J.-C. Blancon, Promotionsschrift, Université Claude Bernard, Lyon, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01171001>, **2013**.
- [94] M. Dasbach, H. M. Reinhardt, N. A. Hampp, *Nanomaterials (Basel Switzerland)* **2019**, *9*, DOI 10.3390/nano9071031.
- [95] M. Dasbach, M. Pyschik, V. Lehmann, K. Parey, D. Rhinow, H. M. Reinhardt, N. A. Hampp, *ACS nano* **2020**, *14*, 8181–8190.
- [96] M. Hashempour, A. Vincenzo, F. Zhao, M. Bestetti, *Carbon* **2013**, *63*, 330–347.
- [97] M. Dasbach, N. A. Hampp, *Materials Chemistry and Physics* **2021**, *267*, 124690.

- [98] Y. Murakami, E. Einarsson, T. Edamura, S. Maruyama, *Carbon* **2005**, *43*, 2664–2676.
- [99] K. Mizuno, J. Ishii, H. Kishida, Y. Hayamizu, S. Yasuda, D. N. Futaba, M. Yumura, K. Hata, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2009**, *106*, 6044–6047.